SYNTHESE SUBSTITUIERTER UND SELEKTIV ^{13}C- UND ^{2}H-MARKIERTER PHENALENYL-RADIKALE FÜR EPR- UND ENDOR-UNTERSUCHUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Gerhard Schlömp
aus Berlin

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546605_0018

SYNTHESE

SUBSTITUIERTER UND SELEKTIV

^{13}C - UND ^{2}H-MARKIERTER

PHENALENYL-RADIKALE

FÜR

EPR- UND ENDOR-UNTERSUCHUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Gerhard Schlömp

aus Berlin

Gutachter: Prof. Dr. H. Kurreck
Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung:

10. Juni 1983

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Kurreck im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden teilweise bereits publiziert:

1. W. Broser, H. Kurreck, S. Oestreich-Janzen, G. Schlömp, H.-J. Fey, B. Kirste
   Tetrahedron 35, 1159 (1979)

2. B. Kirste, H. Kurreck, H.-J. Fey, Ch. Haß, G. Schlömp
   J. Am. Chem. Soc. 101, 7457 (1979)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Problemstellung	11
3.	Allgemeiner Teil	13
3.1.	Grundlagen der EPR	13
3.2.	Mehrfachresonanzmethoden	19
3.2.1.	ENDOR-Experiment	19
3.2.2.	Bestimmung der isotropen HFSC's von Dublett-radikalen in Lösung	22
3.2.3.	TRIPLE-Experiment	23
3.2.4.	Bestimmung der relativen Vorzeichen isotroper HFSC's von Dublettradikalen in Lösung	24
3.3.	EPR an Dublettradikalen in flüssigen Kristallen	27
3.4.	Molekül-Orbital-Modelle	30
3.4.1.	HMO-Modell	30
3.4.2.	Hyperfeinwechselwirkungen (Ringprotonen)	33
3.4.3.	Spindichtetransfer in Alkylgruppen (β- und γ-Protonen. Hyperkonjugation und Spinpolarisation.	36
4.	Spezieller Teil	41
4.1.	Struktur und Namen der untersuchten Verbindungen	41
4.2.	Synthesen	45
4.2.1.	Phenalenone, Phenalanone	45
4.2.2.	Phenalene	48
4.2.3.	Radikalerzeugung	49
4.3.	Spektroskopische Untersuchung der dargestellten Verbindungen	51
4.3.1.	Massenspektren	51
4.3.2.	^{1}H-NMR-Spektren	56
4.3.3.	EPR-, ENDOR-, TRIPLE-Spektren der erzeugten Phenalenylradikale	62
4.4.	Vergleich der gemessenen Werte mit Modellrechnungen	129
5.	Diskussion	133
5.1.	Phenalenylradikale des Typs I	133
5.2.	Phenalenylradikale des Typs II und des gemischten Typs	142

6.	Experimenteller Teil	146
6.1.	Instrumentation	146
6.2.	Darstellung der Verbindungen	147
7.	Einheiten und Dimensionen	159
8.	Zusammenfassung	160
9.	Literaturverzeichnis	163

1. Einleitung

Während in der Vergangenheit zur Strukturaufklärung und Charakterisierung von neu synthetisierten Verbindungen oder von isolierten Naturstoffen vorwiegend chemische Methoden wie Abbaureaktionen, Derivatisierung oder Elementaranalyse bzw. physikalische Methoden, wie die Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt, Brechungsindex, Dipolmoment etc. herangezogen wurden, steht dem heutigen Chemiker für die Analytik ein umfangreiches Instrumentarium zur Verfügung. Damit können innerhalb kürzester Zeit sehr umfangreiche Informationen nicht nur über die Molmasse, Elementarzusammensetzung oder Konstitution von zu untersuchenden Verbindungen erhalten werden. Gerade die Kombination der modernen spektroskopischen Methoden IR, MS, NMR und Elektronenspektroskopie ermöglicht einen tiefen Einblick in die Molekülstruktur bis hin zu stereochemischen Details. Ebenso können mit der Kombination dieser spektroskopischen Methoden Reaktionsmechanismen aufgeklärt werden, oder es kann die innere Dynamik von Molekülen erfolgreich untersucht werden.

Unter den physikalischen Methoden, die unsere Kenntnisse von den Eigenschaften der Moleküle in den letzten Jahrzehnten entscheidend erweitert haben, nimmt ohne Zweifel die magnetische Resonanzspektroskopie eine führende Position ein.

Mit der NMR-Spektroskopie hat der Chemiker ein hervorragendes Werkzeug zur Strukturaufklärung von diamagnetischen Molekülen - d.h. von Spezies im Singulettzustand, und das sind die allermeisten Moleküle - in der Hand.

Die Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR,ESR) hat sich dagegen für das Studium von paramagnetischen Verbindungen (d.h. Dublett-, Triplett- oder Quartett-Spin-

zustand) als ein unentbehrliches Hilfsmittel erwiesen. Ein EPR-Spektrum liefert nicht nur den eindeutigen Beweis für das Vorhandensein eines Radikals, d.h. einer paramagnetischen Spezies, sondern läßt u.U. auch Rückschlüsse auf die Struktur dieses Radikals zu. Meßgrößen eines EPR-Spektrums sind in isotroper Lösung der elektronische g-Faktor und die Kopplungskonstanten (HFSC´s). Da im Normalfall in organischen Radikalen eine größere Anzahl magnetisch nicht äquivalenter Kerne - meist Protonen - vorhanden ist, stößt man leicht bei der Untersuchung solcher Spezies an die Grenze von Auflösung und Empfindlichkeit des EPR-Spektrometers. Die Linienzahl eines EPR-Spektrums steigt nämlich multiplikativ mit der Anzahl magnetischer Kerne im Radikal, die mit dem ungepaarten Elektron koppeln. Daher sind die EPR-Spektren großer und unsymmetrischer Spezies meist sehr komplex und nicht voll aufgelöst, so daß sie deswegen nicht mehr interpretierbar sind. In solchen Fällen kann die ENDOR-Spektroskopie sehr erfolgreich eingesetzt werden, bei der zusätzlich zur sättigend eingestrahlten Mikrowellenfrequenz eine Radiofrequenz resonanzhaft eingestrahlt wird, wodurch gegenüber der EPR ein enormer Auflösungsgewinn erzielt wird, da sich für je einen Satz magnetisch äquivalenter Kerne ein Linienpaar ergibt und die Anzahl dieser Linienpaare sich additiv aus der Anzahl der verschiedenen magnetischen Kernsorten ergibt. Aus den ENDOR-Spektren lassen sich die HFSC´s meist sehr genau entnehmen. Eine weitere Mehrfachresonanzmethode (TRIPLE) bietet die Möglichkeit, durch ein Kern-Kern-Elektron - Dreifachresonanzexperiment die relativen Vorzeichen aller HFSC´s einer paramagnetischen Spezies zu bestimmen. Die Bedeutung dieser Methode liegt darin, mit Hilfe der Vorzeichen eine Zuordnung von HFSC´s zu Molekülpositionen treffen zu können. Der Vergleich dieser experimentellen Werte mit den Ergebnissen von quantenmechanischen Modellrechnungen gibt Rückschlüsse auf die Güte derartiger Verfahren.

Zusätzlich kann die Deuterierung einer Molekülposition für die Zuordnung von HFSC´s entscheidende Bedeutung haben, da im ENDOR-Spektrum dann im Bereich der Protonen ein Linienpaar nicht auftritt und in einem anderen Frequenzbereich dafür ein anderes Linienpaar beobachtet werden kann.

Das für die magnetische Resonanzspektroskopie so wichtige Kohlenstoffisotop ^{13}C kommt nur zu etwa 1.1% in natürlicher Häufigkeit vor. Dieser geringe Gehalt an ^{13}C reicht im allgemeinen nicht aus, um erfolgreich Mehrfachresonanzmethoden auf diese Kernsorte anzuwenden, so daß es meist erforderlich ist, bestimmte Molekülpositionen durch gezielte Syntheseschritte mit ^{13}C anzureichern. Mit derartigen isotopenmarkierten Verbindungen kann ein besseres Verständnis des z.T. sehr unterschiedlichen Relaxationsverhaltens des ^{13}C-Kernes erlangt werden, oder es können Anisotropieeffekte sehr erfolgreich studiert werden. Ferner kann die ^{13}C-Markierung sehr erfolgreich bei der Aufklärung dynamischer Prozesse sein.

Unter den organischen Kohlenwasserstoffradikalen zeichnen sich solche mit aromatischem Charakter der diamagnetischen Vorstufen durch besondere Stabilität aus und sind somit der EPR-Spektroskopie leicht zugänglich. Bei aromatischen Radikalen kann zwischen Radikalionen und Neutralradikalen unterschieden werden. Von den Neutralradikalen ist das Phenalenyl (Perinaphthenyl)-Radikal (1f) (s. Abb. 1) von besonderer Bedeutung für die EPR-Spektroskopie:

Zuerst wurde das Phenalenyl von SOGO, NAKAZAKI und CALVIN 1957 beschrieben /1/, dann von BENNETT /2/ erneut untersucht und von GERSON /3/ erstmalig mit ENDOR spektroskopiert; ein TRIPLE-Spektrum erhielten 1975 BIEHL, PLATO und MÖBIUS /4/.

Das Phenalenyl war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen

in flüssigen Kristallen, die zunächst allein mit der EPR, später auch mit ENDOR und TRIPLE durchgeführt wurden /5-13/.

Alkyl- und arylsubstituierte Phenalenyle wurden ebenfalls von einigen Autoren EPR-spektroskopisch untersucht /14,15/, wobei die gefundenen Kopplungskonstanten aber zu Fehlinterpretationen der Spektren führten, wie neuerdings durch Anwendung von ENDOR und TRIPLE gezeigt werden konnte /16/.

Das Phenalenyl zeichnet sich durch relativ hohe Stabilität aus, kann aus verschiedenen Vorstufen verhältnismäßig leicht erzeugt werden /16,17/ und läßt sich in den unterschiedlichsten organischen Solventien gut EPR-spektroskopisch untersuchen.

Aufgrund seiner hohen Symmetrie besitzt es nur zwei verschiedene Protonensorten (s. Abb. 1; Positionen 2, 5, 8, und 1, 3, 4, 6, 7, 9), die sich an Positionen unterschiedlicher Spindichte befinden, so daß das EPR-Spektrum eine aufgelöste und eindeutig interpretierbare Hyperfeinstruktur (HFS) aufweist (vgl. Abb. 1).

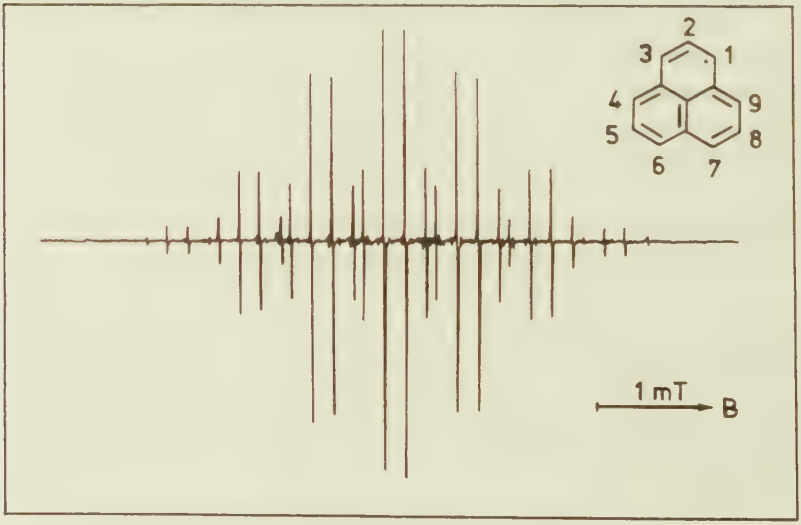


Abb. 1: Phenalenylradikal (1f) mit EPR-Spektrum

2. Problemstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die metallorganische Synthese von substituierten Phenalenen (das sind die diamagnetischen Vorstufen von entsprechenden Phenalenylradikalen) aus geeigneten Vorverbindungen, die Erzeugung der Phenalenylradikale des Typs I und II (s. Abb. 2) bzw. die Erzeugung von mehrfachsubstituierten Phenalenylen (gemischter Typ). Mit diesen Radikalen sollen EPR-, ENDOR- und TRIPLE-Untersuchungen durchgeführt werden.

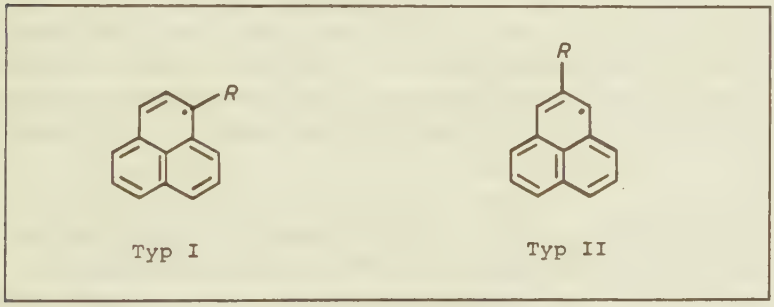


Abb. 2: verschieden substituierte Phenalenyle;
R = Alkyl- bzw. Arylsubstituent

Neben den einfachen, offenkettig alkylsubstituierten Phenalenylen sollten gerade die cycloalkylsubstituierten Phenalenyle eine interessante Gruppe von Neutralradikalen darstellen, bei denen sich mit Hilfe der ENDOR/TRIPLE-Methode Informationen über die Geometrie der Moleküle bzw. über wirksame Spintransfermechanismen in die Alkylseitenkette erhalten lassen sollten. Gerade der Spintransfermechanismus in Alkylseitenketten aus π-Radikalen über mehrere σ-Bindungen hängt stark von der Geometrie und der räumlichen Anordnung der Substituenten ab. Deswegen erscheint es sinn-

voll, u.a. cycloalkylsubstituierte Phenalenyle zu erzeugen und zu untersuchen, weil hier mit Sicherheit Systeme vorliegen, bei denen eine eingeschränkte Beweglichkeit der Substituenten vorliegt.

Für arylsubstituierte Phenalenyle ist die Frage zu prüfen, ob auch hier Phenylhyperkonjugation beobachtet werden kann, ein Effekt, der bis jetzt nur bei einer relativ kleinen Anzahl von stark verdrillten aromatischen Radikalionen beobachtet werden konnte /18/.

Jede Monosubstitution bzw. die Einführung von mehreren Substituenten in nicht äquivalente Positionen führt beim Phenalenyl zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Dies sollte sich in den EPR-Spektren widerspiegeln; der Einfluß von Substitution auf die Spindichteverteilung im Phenalenylsystem soll untersucht werden.

Mit den erwähnten magnetischen Resonanzmethoden sollen die Kopplungsparameter aller erzeugter radikalischer Spezies einschließlich ihrer Vorzeichen bestimmt und durch Simulation der erhaltenen EPR-Spektren einzelnen Molekülpositionen zugeordnet werden. Mit zur Verfügung gestellter quantenmechanischer Berechnungen, die sowohl den Einfluß eines Substituenten auf das Phenalenylsystem beschreiben, als auch zur Beschreibung von Spindichteverteilungen in Alkylsubstituenten geeignet sind, sollen die erhaltenen experimentellen Daten verglichen werden.

Da das Phenalenyl als Neutralradikal sich besonders für die Spektroskopie in flüssigen Kristallen bzw. in nematischen Mesophasen eignet, sollen auch solche Untersuchungen mit einigen substituierten Phenalenylen durchgeführt werden. Isotopenmarkierung von einzelnen Molekülpositionen mit ^{13}C bzw. Deuterierung soll in einigen Fällen, bei denen die Einführung dieser Isotope relevant erscheint, durchgeführt werden.

3. Allgemeiner Teil

Zunächst werden in diesem Abschnitt diejenigen spektroskopischen Methoden, die für diese Arbeit relevant sind, kurz theoretisch abgehandelt, wobei hier nur auf die Spektroskopie an Dublettradikalen eingegangen werden soll, d.h. auf andere Aspekte der Elektronenspinresonanz - wie etwa die Behandlung von Mehrspinsystemen - wird bewußt verzichtet.

3.1. Grundlagen der EPR

Die EPR-Spektroskopie ist eine magnetische Resonanzmethode, die sich mit der Untersuchung der Eigenschaften paramagnetischer Spezies befaßt. Diese Moleküle zeichnen sich dadurch aus, daß hier Verbindungen vorliegen, die mit einem permanenten magnetischen Moment behaftet sind. Dies ist nur zu verstehen, wenn man davon ausgeht, daß in solchen Verbindungen (mindestens) ein ungepaartes Elektron vorliegt, d.h., die speziellen Eigenschaften dieser Moleküle rühren von den fundamentalen Eigenschaften des Elektrons her; diese sollen im folgenden kurz erläutert werden:
Neben seiner Masse und seiner Ladung besitzt das Elektron einen nichtklassischen Eigendrehimpuls, der auch als Spin bezeichnet wird. Mit dem Spin ist ein magnetisches Moment (μ_E) verknüpft.

Der Spin eines Elektrons wird quantenmechanisch charakterisiert durch die Quantenzahl S = 1/2, seine z-Komponente durch die Quantenzahl $m_s = +1/2$ oder $m_s = -1/2$, d.h. das Elektron kann sich nur in zwei verschiedenen Spinzuständen befinden, zu denen die beiden m_s-Zustände gehören. Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind diese beiden Zustände energetisch entartet. Die z-Komponente μ_E^z des magnetischen Moments μ_E kann entsprechend ebenfalls nur zwei

Werte annehmen, die zu den beiden m_s-Zuständen gehören. Die Beziehung zwischen μ_E^z und m_s lautet:

$$\mu_E^z = -m_s \cdot g \cdot \mu_B \qquad (1)$$

d.h. $\mu_E^z = -\frac{1}{2} \cdot g \cdot \mu_B$ für $m_s = +\frac{1}{2}$

und $\mu_E^z = +\frac{1}{2} \cdot g \cdot \mu_B$ für $m_s = -\frac{1}{2}$

mit μ_E : magnet. Moment des Elektrons

μ_E^z : z-Komponente von μ_E

μ_B : Bohrsches Magneton

g : elektronischer g-Faktor

Bei Anwesenheit eines äußeren statischen Magnetfeldes der Größe B_o und Orientierung der z-Komponente des magnetischen Moments in z-Richtung wird die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und μ_E durch die Wechselwirkungsenergie E beschrieben:

$$E = -\mu_E^z \cdot B_o = +M_s \cdot g \cdot \mu_B \cdot B_o \qquad (2)$$

Dieser Effekt ist als ZEEMAN-Effekt bekannt und wird in Abb. 3 deutlich gemacht.

Die Energiedifferenz $\Delta E = E_2 - E_1 = g \cdot \mu_B \cdot B_o$ ist der angelegten Magnetfeldstärke proportional. Übergänge zwischen zwei benachbarten m_s-Niveaus ($\Delta m_s = \pm 1$), bei denen sich der Spinzustand des Elektrons ändert, werden zusätzlich durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Strahlung induziert. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn gilt:

$$\Delta E = h \cdot \upsilon = g \cdot \mu_B \cdot B_o \qquad (3)$$

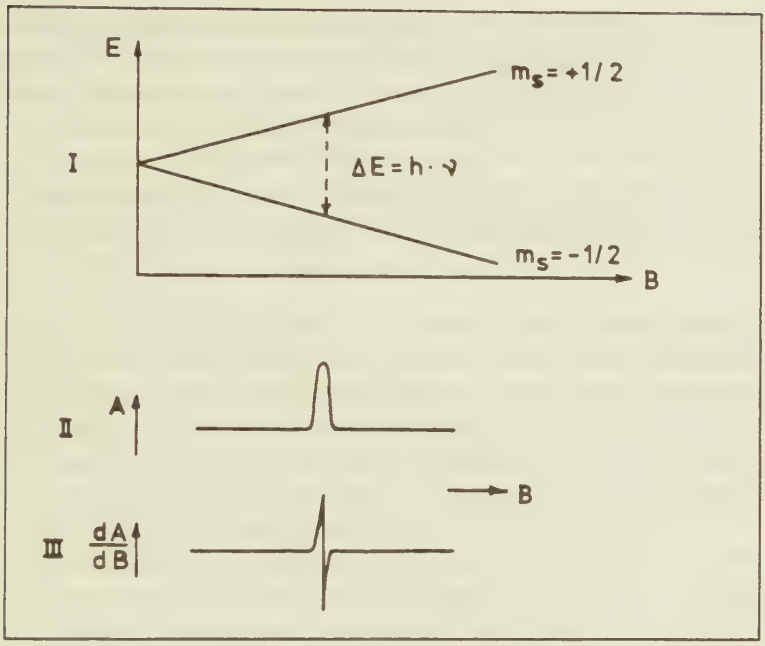


Abb. 3: I : Aufspaltung der Spinzustände eines Elektrons in einem äußeren Magnetfeld der Stärke B

II : EPR-Signal bei konstanter Frequenz und var. Magnetfeldstärke

III : 1. Ableitung des Absorptionssignals

Unter den Resonanzbedingungen finden Übergänge zwischen beiden Elektron-ZEEMAN-Niveaus mit gleicher Wahrscheinlichkeit statt. Es wird makroskopisch dennoch ein Absorptionssignal beobachtet, da im thermischen Gleichgewicht das untere Niveau etwas zahlreicher besetzt ist als das obere Niveau. Das Verhältnis der Besetzungszahlen (Populationen) der beiden Niveaus wird durch die BOLTZMANN-Verteilung beschrieben:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (4)$$

Durch die resonanzhafte Bestrahlung einer paramagnetischen Probe in einem äußeren statischen Magnetfeld und den damit verbundenen Übergängen zwischen den m_s-Niveaus würde innerhalb kürzester Zeit eine Gleichbesetzung der Niveaus und ein Verschwinden des beobachteten EPR-Signals erreicht werden, wenn nicht ständig das thermische Gleichgewicht über strahlungslose Relaxationswege wiederhergestellt würde.

In organischen Radikalen erfährt das ungepaarte Elektron durch die vorhandenen magnetischen Kerne eine zusätzliche Wechselwirkung, da die magnetischen Kernmomente des Moleküls am Kernort ein Zusatzfeld bewirken, das sich dem äußeren Feld überlagert. Je nach Orientierung der einzelnen Kernspins in einem Molekül erfährt das Elektron also ein vom äußeren Feld etwas abweichendes Feld, wodurch die Aufspaltung der Elektron-ZEEMAN-Niveaus verursacht wird. Ein EPR-Spektrum besteht also aus einem mehr oder weniger stark strukturierten Signal, dessen Schwerpunkt durch den g-Faktor bestimmt ist und dessen Hyperfeinstruktur (HFS) durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Kernen im Molekül zustande kommt.

Die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem Kernmoment wird durch einen isotropen und einen anisotropen Anteil beschrieben. Der anisotrope Anteil (s. 3.3) der HFS ist bedingt durch die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Kern und Elektron und hängt ab von der relativen Lage der beiden magnetischen Momente zum äußeren Magnetfeld. Deswegen ist er in der Regel nur in makroskopisch orientierten Proben - etwa in Einkristallen - gut zu beobachten, während dagegen dieser Anteil in isotroper Lösung fast vollständig von der BROWN´schen Molekularbewegung ausgemittelt wird.

In isotroper Lösung trägt daher allein der isotrope Anteil der HFS zu der Aufspaltung eines EPR-Spektrums bei, der die Folge der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Ort des Kerns ist.

Charakteristische Meßgröße der isotropen HFS ist der vom äußeren Feld unabhängige Kopplungsparameter a, der durch folgende Beziehung beschrieben wird:

$$a = \frac{2}{3} \cdot \mu_o \cdot g \cdot \mu_B \cdot g_K \cdot \mu_K \left(\Psi_{(r=0)} \right)^2 \qquad (5)$$

Die Größe der Kopplung ist also proportional der Spindichte am Kernort und dem g-Faktor. Der Spin-HAMILTON-Operator vereinfacht sich in der Hochfeldnäherung (B>>a) unter Vernachlässigung des Kern-ZEEMAN-Effektes zu folgender Beziehung für die Energieeigenwerte:

$$E = g \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_s + g \cdot \mu_B \cdot a \cdot m_s \cdot m_I \qquad (6)$$

Daraus ergibt sich, daß eine Anhebung der Energieniveaus erfolgt, wenn m_s und m_I gleiches Vorzeichen besitzen, während bei entgegengesetztem Vorzeichen eine Absenkung (Stabilisierung) erfolgt.

Mit den EPR-Auswahlregeln $\Delta m_s = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ ergeben sich Resonanzfeldstärken zu:

$$B = B_o - a \cdot m_I \qquad (7)$$

wobei B_o das Zentrum der Resonanz beschreibt.

Für j Kerne gilt:

$$B = B_o - \sum_j a_j \cdot m_{Ij} \qquad (8)$$

Die Kopplungskonstante a bestimmt den Abstand der EPR-Linien eines Spektrums, während die Linienzahl von der Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten m_I des betreffenden Kerns abhängt.

Die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit n äquivalenten Kernen führt zu einer Aufspaltung des EPR-Signals in $2n \cdot I + 1$ Komponenten. Aus der Abbildung 4 sind zwei Beispiele für die Aufspaltung eines EPR-Signals durch die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem Kern zu entnehmen.

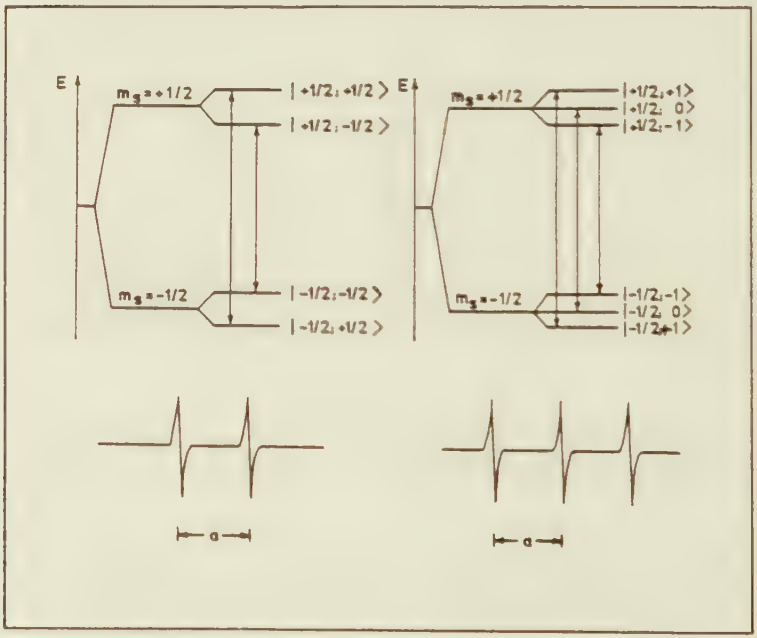


Abb. 4: Aufspaltung eines EPR-Signals durch Hyperfeinwechselwirkung eines Elektrons mit einem Proton ($m_I = 1/2$) (links) und einem Kern mit $m_I=1$, z.B. ein Stickstoffkern (rechts).

3.2. Mehfachresonanzverfahren

3.2.1. ENDOR-Experiment

Das ENDOR* -Verfahren /19/ ist eine magnetische Resonanzmethode, bei der eine paramagnetische Probe, die sättigend in einem äußeren statischen Magnetfeld mit einer Mikrowellenfrequenz bestrahlt wird, zusätzlich mit einer Radiofrequenz (RF-Feld im Bereich der NMR) bestrahlt wird. Für Radikale in isotroper Lösung wurde diese Methode erstmalig von HYDE und MAKI /20/ 1964 beschrieben.

Die sättigend eingestrahlte Mikrowellenfrequenz führt zunächst im Idealfall zu einem Verschwinden des EPR-Signals, da hierbei die Besetzungszahlunterschiede der beiden ZEEMAN-Niveaus ausgeglichen werden ($\Delta m_S = \pm 1$). Beobachtet wird bei der Durchführung eines ENDOR-Experiments die Signalintensität der EPR-Linie als Funktion der Frequenz des RF-Feldes. Ein gesättigter EPR-Übergang kann durch resonanzhafte Einstrahlung der NMR-Frequenz entsättigt werden, was zu einer Erhöhung der Signalamplitude führt. Die Frequenz des RF-Feldes wird solange varriert, bis ein NMR-Übergang stattfindet ($\Delta m_I = \pm 1$).

Anders ausgedrückt heißt dies, daß in der ENDOR-Spektroskopie eine NMR-Absorption an einem gekoppelten Elektron-Kern-Spinsystem über die Absorptionsänderung eines gleichzeitig eingestrahlten EPR-Überganges nachgewiesen wird. ENDOR entspricht also der konventionellen NMR mit dem ungepaarten Elektron als Detektor.

Das ENDOR-Experiment kann an einem sehr einfachen Beispiel eines Dublett-Radikals mit einem Kern und einem Elektron ($I = 1/2$, $S = 1/2$) erläutert werden:

---

* Electron Nuclear Double Resonance

In der Hochfeldnäherung (B>>a) lauten die Energieeigenwerte für ein solches System in Frequenzeinheiten:

$$\frac{E_{m_s,m_I}}{h} = \nu_e \cdot m_s - \nu_K \cdot m_I + a \cdot m_s \cdot m_I \qquad (9)$$

mit $\nu_e = \frac{g \cdot \mu_B \cdot B}{h}$ und $\nu_K = \frac{g_K \cdot \mu_K \cdot B}{h}$

In der Abbildung 5 sind in einem Termschema sowie in einem übersichtlicheren Vier-Niveau-Schema die entsprechenden Energieniveaus wiedergegeben.

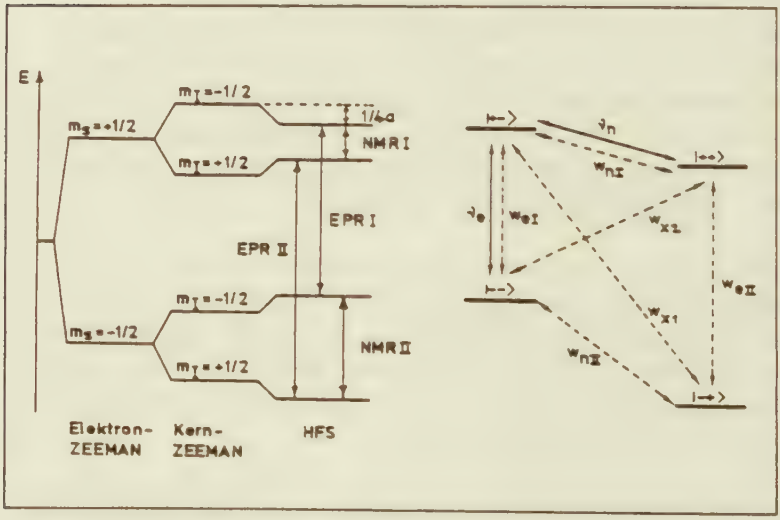


Abb. 5: Termschema und Vier-Niveau-Schema für ein Radikal mit I = 1/2 und S = 1/2.

Die möglichen Relaxationswege sind in dem Vier-Niveau-Schema in Abb. 5 angegeben, wobei sogen. Kreuzrelaxationswege (W_{x1}, W_{x2}), d.h. das gleichzeitige Umklappen von Kern- und Elektronenspin, bei Protonen im allgemeinen vernachlässigt werden können. Für andere Kerne - insbesondere ^{13}C, $^{14,15}N$ - haben diese Effekte eine besondere Bedeutung.
Eine Gleichbesetzung der beiden Energieniveaus |+-> und |--> wird beispielsweise durch eine Sättigung des EPR-Überganges I bewirkt, was zu einem Absinken der Signalamplitude führt. Durch Einstrahlung einer bestimmten Radiofrequenz werden jedoch Übergänge von |+->nach |++> induziert, wodurch die Gleichbesetzung der beiden Energieniveaus aufgehoben wird. Durch die Eröffnung eines neuen Relaxationsweges wird somit eine Entsättigung des EPR-Überganges bewirkt, was sich in einem Anstieg der EPR-Signalamplitude bemerkbar macht.

Die Größe des ENDOR-Effektes (ENDOR-Enhancement) wird durch die Wirksamkeit des zusätzlichen Relaxationsweges beeinflußt. Optimales ENDOR-Enhancement ist gegeben, wenn die Elektronenspin- und Kernspinrelaxationsraten von vergleichbarer Größe sind. Beide Relaxationsraten sind über die Beziehung

$$\frac{W_n}{W_e} = C \cdot \left(\frac{\eta}{T}\right)^2 \qquad (10)$$

C: temperaturunabhängige Konstante

miteinander verknüpft, so daß zumeist durch Temperaturvariation und durch die Wahl eines Lösungsmittels geeigneter Viskosität die geforderte Bedingung $W_e \approx W_n$ experimentell eingestellt werden kann.

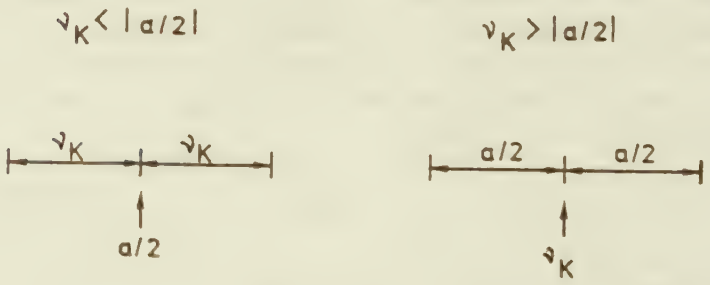
3.2.2. Bestimmung von isotropen HFSC's von Dublett-radikalen in Lösung

Aufgrund der Auswahlregeln für das ENDOR-Experiment ($\Delta m_S = 0$, $\Delta m_I = 1$) sind in dem Vier-Niveau-Schema zwei Übergänge möglich ($|+-\rangle \rightarrow |++\rangle$ und $|-+\rangle \rightarrow |--\rangle$). Die ENDOR-Frequenzen, die diesen Übergängen entsprechen, werden durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\nu_{ENDOR} = |\nu_K - a \cdot m_s| \qquad (11)$$

Gemäß dieser Beziehung gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten der Linienanordnung im ENDOR-Spektrum:

1. Für $\nu_K > |a/2|$ erscheint ein Linienpaar symmetrisch um die freie Kernfrequenz ν_K mit dem Abstand a.
2. Für $\nu_K < |a/2|$ erscheint ein Linienpaar symmetrisch um a/2 mit dem Abstand 2 ν_K.



Da die einzelnen NMR-Übergänge eines Satzes äquivalenter Kerne frequenzentartet sind, ergibt sich unabhängig von der Anzahl der äquivalenten Kerne in einer paramagnetischen Spezies für jeden Satz nur ein ENDOR-Linienpaar. Bei mehreren Sätzen inäquivalenter Kerne wächst die Linienzahl in einem EPR-Spektrum multiplikativ mit der Anzahl der Kerne, in einem ENDOR-Spektrum hingegen additiv.

Die daraus resultierende wesentlich geringere Linienzahl eines ENDOR-Spektrums und der damit verbundene Auflösungsgewinn gegenüber der EPR ist ein wesentlicher Vorteil, obwohl die Empfindlichkeit der Methode nur etwa 1-10 % der EPR beträgt.

3.2.3. TRIPLE-Experiment

In isotroper, flüssiger Lösung sind im allgemeinen weder aus dem EPR-Spektrum noch aus ENDOR-Messungen Aussagen über das Vorzeichen von Kopplungskonstanten möglich, die für den Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Daten wichtig sind.

Die Bestimmung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten ist hingegen in einigen Fällen durch EPR- und ENDOR-Untersuchungen von Radikalen in flüssigen Kristallen /21-25/ oder aus NMR-Kontaktshiftmessungen /26/ bzw. Messungen von Linienbreiteneffekten /27/ möglich geworden, doch scheinen diese Untersuchungsmethoden nur begrenzt anwendbar zu sein.

Eine Methode zur Bestimmung von relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten ist mit der Durchführung eines Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanzexperiments (TRIPLE) gegeben, wie von MÖBIUS et. al. /28,29/ erstmals erfolgreich gezeigt werden konnte.

Diese allgemein anwendbare Methode stellt eine Erweiterung des ENDOR-Experiments dar, in dem zusätzlich zum Mikrowellen- und NMR-Feld ein zweites NMR-Feld eingestrahlt wird. Hierbei werden zwei Fälle unterschieden:

1.SPECIAL TRIPLE: Symmetrisch von der Mitte des ENDOR-Spektrums werden beide NMR-Felder gleichzeitig nach außen durchfahren, so daß jeweils beide Frequenzen

einer Kernsorte gleichzeitig eingestrahlt werden.

2. GENERAL TRIPLE: Ein NMR-Feld wird bei einer bestimmten Resonanzfrequenz einer Kernsorte (Pumpfrequenz) konstant eingestrahlt, während das andere NMR-Feld den Frequenzbereich des ENDOR-Spektrums durchfährt.

Beim SPECIAL TRIPLE-Experiment werden die ENDOR-Resonanzfrequenzen für äquivalente Kerne gleichzeitig erreicht, und das entsprechende Spektrum weist pro Kopplungskonstante nur noch eine Linie im Abstand a/2 vom Nullpunkt auf. Durch das gleichzeitige Induzieren zweier NMR-Übergänge wird eine besonders wirksame Entsättigung der am EPR-Übergang beteiligten Niveaus erreicht, was zur Folge hat, daß gegenüber dem ENDOR-Spektrum eine größere Empfindlichkeit und Auflösung erreicht wird. Ferner ist Proportionalität zwischen Signalamplitude und der Anzahl der Kerne einer Kernsorte gegeben, während im ENDOR-Spektrum keine Proportionalität beobachtet werden kann.

Das GENERAL TRIPLE-Experiment bietet die Möglichkeit, die relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten zu bestimmen, vgl. Abschnitt 3.2.4.

3.2.4. Bestimmung der relativen Vorzeichen isotroper HFSC's von Dublettradikalen in Lösung

Durch die Einstrahlung einer NMR-Pumpfrequenz beim GENERAL TRIPLE-Experiment werden weitere Relaxationsraten induziert, die die Intensität der ENDOR-Linien beeinflussen.Die Änderung der ENDOR-Signalamplituden läßt eindeutige Rückschlüsse auf die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten für die einzelnen Kernsorten zu.

Ohne daß die Theorie der TRIPLE-Resonanz /29/ hier näher erläutert wird, sollen hier nur die Effekte kurz skizziert werden, die für die Bestimmung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten relevant sind:

Für die Bestimmung der relativen Vorzeichen zweier Kopplungskonstanten ergibt sich folgende Regel für das GENERAL TRIPLE-Experiment: wird der hochfrequente NMR-Übergang einer Kernsorte "gepumpt", so erhöht sich die Intensität des tieffrequenten Signals. Alle Kernsorten, bei denen sich ebenfalls die tieffrequente Signalamplitude erhöht und die hochfrequente abnimmt, haben gleiche Vorzeichen. Umgekehrtes Vorzeichen der Kopplungskonstanten wird durch umgekehrtes Verhalten der entsprechenden Signale angezeigt.

Als Beispiel soll hier das ENDOR-Spektrum und die GENERAL TRIPLE-Spektren des Phenalenylradikals (1f) dienen. Wie bereits erwähnt, besitzt das Phenalenylradikal (1f) zwei Sätze von äquivalenten Protonen (Positionen 2, 5, 8 und 1, 3, 4, 6, 7, 9, s. Abb. 1), die das Auftreten von zwei ENDOR-Linienpaaren bewirken. Wie aus Abb. 6 ersichtlich wird, führt das "Pumpen" der NMR-Frequenz auf der höherfrequenten ENDOR-Linie zu einer intensitätsschwachen ENDOR-Resonanzlinie der anderen Protonensorte und umgekehrt. Daraus ergibt sich, daß die beiden Kopplungen der Protonensorten entgegengesetztes Vorzeichen besitzen müssen.

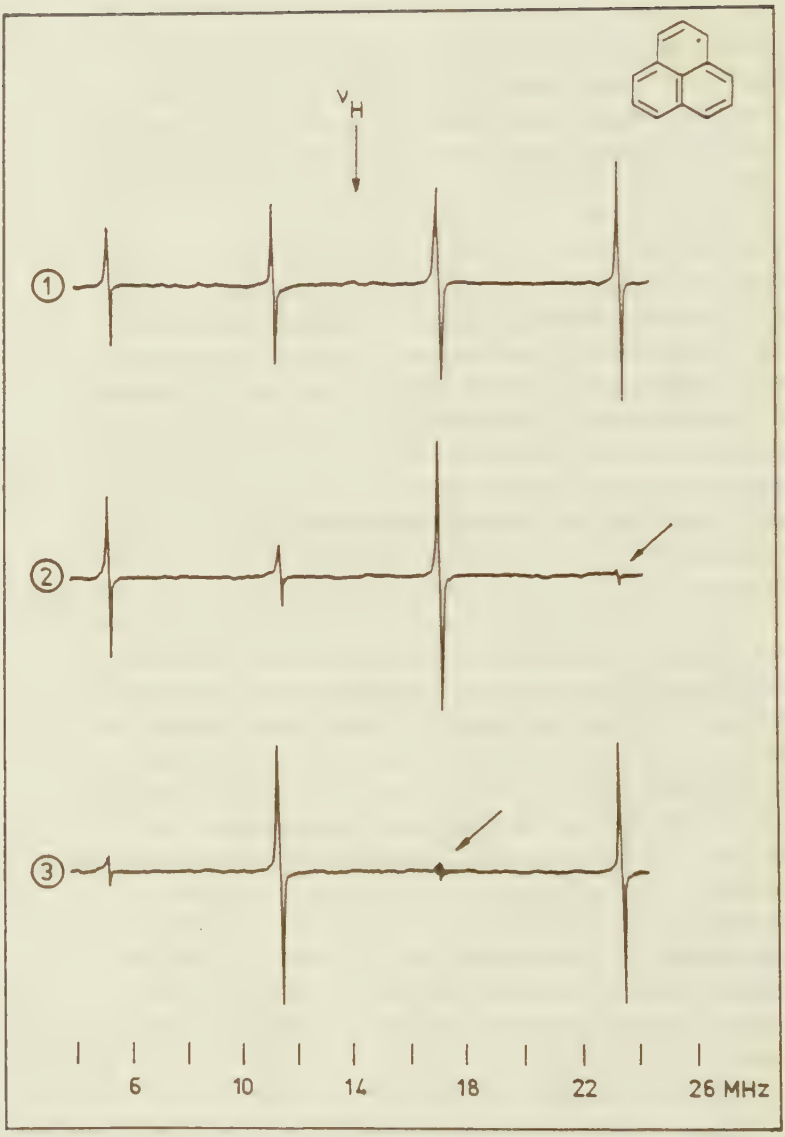


Abb. 6: 1 : ENDOR-Spektrum des Phenalenyls in isotroper Lösung (Toluol, 240 K)

2,3 : GENERAL-TRIPLE-Spektren des Phenalenyls. Die jeweilige Pumpfrequenz ist durch Pfeile gekennzeichnet.

3.3 EPR an Dublettradikalen in flüssigen Kristallen

Hochaufgelöste EPR-Spektren von organischen Radikalen erhält man im allgemeinen nur in isotropen Flüssigkeiten, da sich hier die anisotropen Anteile der HFS- und g-Tensoren - die in einer festen Radikallösung zu erheblichen Linienverbreiterungen führen können - durch schnelle Rotation der Radikale in der Lösung herausmitteln. Messungen in isotroper, flüssiger Lösung sind gegenüber Messungen in anisotropen Medien nicht so informativ, da in isotroper Lösung aus dem HFS-Spektrum z.B. meist keine Aussagen über die Vorzeichen der π-Spindichten an den betreffenden Kohlenstoffatomen gemacht werden können.

Benutzt man dagegen flüssige Kristalle mit nematischer Mesophase als Lösungsmittel, so bleiben die Vorteile einer Flüssigkeit hinsichtlich der Auflösung der EPR-Spektren erhalten.

Ein flüssiger Kristall mit nematischer Mesophase kann in einem Magnetfeld von 200-300 mT makroskopisch ausgerichtet werden, wobei sich die Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle bevorzugt in Richtung des Magnetfeldes orientieren. In solchen makroskopisch ausgerichteten Proben mit nematischer Mesophase können die Verschiebungen der HFS-Kopplungsparameter und des g-Faktors - Δa_i und Δg - bestimmt werden.

Um quantitative Aussagen machen zu können, muß der Ordnungsparameter S des flüssigen Kristalls bekannt sein. Für eine isotrope Phase ist S Null, während für den Fall idealer Ordnung im kristallinen Zustand S = 1 wird. Für nematische Mesophasen werden für S Werte bis 0.8 erhalten. Bei dem uniaxialen flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB, vgl. Abb. 7) kann ange-

nommen werden, daß die Moleküllängsachsen bevorzugt genau in Feldrichtung liegen, wobei allerdings infolge der thermischen Bewegung die Lage der Moleküllängsachsen bezüglich der Feldrichtung um einen Winkel θ schwankt. Der Ordnungsparameter ergibt sich für diesen Fall zu

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cdot \cos^2\theta - 1 \rangle \qquad (12)$$

wobei die spitzen Klammern einen zeitlichen bzw. einen statistischen Mittelwert (ensemble average) bezeichnen.

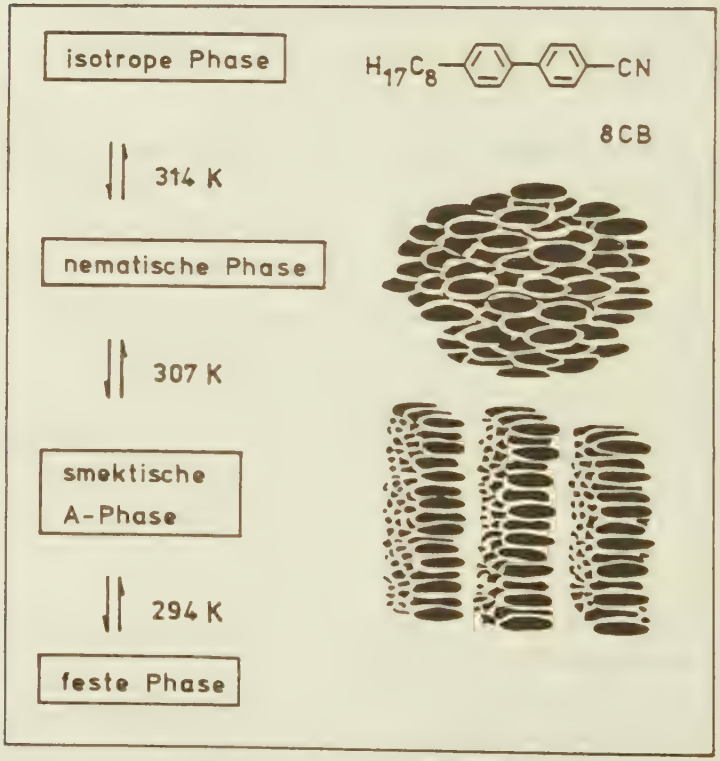


Abb. 7: Phasenübergänge des flüssigen Kristalls 4-Cyan-4´-octylbiphenyls und schematische Darstellung der nematischen und smektischen A-Mesophase.

Der flüssige Kristall 8CB bildet beim langsamen Abkühlen der nematischen Phase im Temperaturbereich von 307 - 294 K eine smektische A-Phase aus. Findet der Abkühlvorgang in einem Magnetfeld statt, so wird die Probe makroskopisch ausgerichtet. Der Vorteil der smektischen A-Phase liegt darin, daß sie - einmal makroskopisch ausgerichtet - ihre Vorzugsrichtung auch beim Drehen der Probe im Magnetfeld oder beim Abschalten des Feldes beibehält (vgl. Abb. 7) /12/.

Für ein in einem flüssigen Kristall gelöstes Radikal kann entsprechend ein Ordnungsparameter angegeben werden. Es sind hier jedoch die drei Achsen eines molekülfesten Koordinatensystems zu berücksichtigen, so daß sich im allgemeinen nicht ein Ordnungsparameter, sondern ein Ordnungstensor ergibt. Für axialsymmetrische Moleküle mit mindestens dreizähliger Symmetrie - wie z.B. das Phenalenylradikal (1f) - ergibt sich für das Element des spurlosen Ordnungstensors O_{33}

$$O_{33} = -\frac{1}{2} \cdot P \qquad (13)$$

wobei P der Ordnungsparameter des gelösten Stoffes ist und angenommen wird, daß das scheibenförmige Molekül so in den flüssigen Kristall eingebettet ist, daß die Molekülebenen bevorzugt parallel zu denen der Lösungsmittelmoleküle liegen. Die Normale zur Phenalenylmolekülebene (Achse 3) steht dann senkrecht zur Ausrichtungsachse des flüssigen Kristalls (d.h. senkrecht zum Direktor).

Bei der EPR-spektroskopischen Untersuchung von Radikalen in flüssigen Kristallen findet man eine Änderung der Linienabstände und eine Änderung des Spektrenschwerpunktes beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase. Diese Änderungen der HFS-Aufspaltungen und des g-Faktors werden durch die Gleichungen 14 und 15 beschrieben /10,11,30/:

$$a_{nem} = a_{iso} + \Delta a \text{ mit } \Delta a = O_{33}A'_{33} + \frac{1}{3}(O_{11}-O_{22})\cdot(A'_{11}-A'_{22}) \quad (14)$$

$$g_{nem} = g_{iso} + \Delta g \text{ mit } \Delta g = O_{33}g'_{33} + \frac{1}{3}(O_{11}-O_{22})\cdot(g'_{11}-g'_{22}) \quad (15)$$

wobei O_{ii}, A'_{ii} bzw. g'_{ii} die Elemente des spurlosen Ordnungstensors bzw. der anisotropen Anteile des Hyperfein- und g-Tensors darstellen. Die beobachteten Shifts Δa bzw. Δg hängen also sowohl von den Ordnungsparametern als auch von den anisotropen Hyperfein- bzw. g-Tensorkomponenten ab. Letztere lassen sich näherungsweise berechnen oder auch in günstigen Fällen aus Pulverspektren entnehmen /31/.

Unter der Annahme, daß entweder O_{ii} oder A'_{ii} axialsymmetrisch ist, ergibt sich für den Shift Δa:

$$\Delta a = O_{33}\cdot A'_{33} \quad (16)$$

Für das hochsymmetrische Phenalenylradikal (1f) ergibt sich damit

$$\Delta a = O_{33}\cdot A'_{33} = -\frac{1}{2}\cdot P\cdot A'_{33} \quad (17)$$

3.4. Molekül-Orbital-Verfahren

3.4.1. HMO-Modell

Wichtigste Näherung des einfachen HÜCKEL'schen Molekül-Orbital-Verfahrens sind die Separierung von π- und σ-Elektronen und die Annahme, daß keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen stattfindet. 2n Atomorbitale (AO) ϕ_μ ergeben die gleiche Anzahl Molekülorbitale (MO). Sie lassen sich durch eine HMO-Näherungsfunktion als Linear-

kombination (LCAO-Ansatz[+]) von $2p_z$-Atomorbitalen darstellen:

$$\Psi = \sum_{\mu=1}^{2n} c_{j\mu} \cdot \phi_\mu \qquad (18)$$

Dabei ist $c_{j\mu}$ der Atomorbitalkoeffizient des μ-ten Zentrums; sein Quadrat gibt die Elektronendichte ρ_μ^π eines π-Elektrons in der j-ten Molekülbahn des μ-ten Zentrums an:

$$c_{j\mu}^2 = \rho_\mu^\pi \qquad (19)$$

Daraus folgt, daß in der einfachen HMO-Näherung die π-Elektronendichte nur positive Werte annehmen kann. Die $c_{j\mu}^2$-Werte sind außerdem orthonormiert, so daß gelten muß:

$$\sum_{\mu=1}^{2n} c_{j\mu}^2 = 1 \qquad (20)$$

Die Energie der einzelnen Molekülorbitale wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$E_j = \alpha + x_j \cdot \beta \qquad (21)$$

mit α: Coulombintegral
β: Resonanzintegral
x_j: HÜCKEL-Energiekoeffizient

Die Molekülorbitale werden für jedes π-System nach dem Aufbauprinzip besetzt. Ist die Anzahl der π-Elektronen des Systems gerade, werden alle MO's mit je zwei Elektronen besetzt, und das System ist diamagnetisch. Im Falle einer ungeraden Anzahl von π-Elektronen kann das oberste MO nur mit einem π-Elektron besetzt werden; es

---

[+]LCAO: linear combination of atomic orbitals

handelt sich dann um ein paramagnetisches Dublett-radikal im Grundzustand.

Für das Phenalenylradikal (1f) erhält man folgendes HMO-Energieniveauschema (s. Abb. 8). Die n bindenden MO's sind bezüglich der n antibindenden Niveaus symmetrisch angeordnet ("pairing-theorem für alternierende Kohlenwasserstoffe").

Im Phenalenylradikal werden die sechs bindenden Molekülorbitale paarweise besetzt, während ein Elektron das Orbital mit der Energie Null besetzt.

Nach der einfachen HÜCKEL-Rechnung ergeben sich für das hochsymmetrische Phenalenyl folgende Werte für die Elektronendichten: 0.167 für sechs Zentren und Null für sieben Zentren (vgl. Abb. 9).

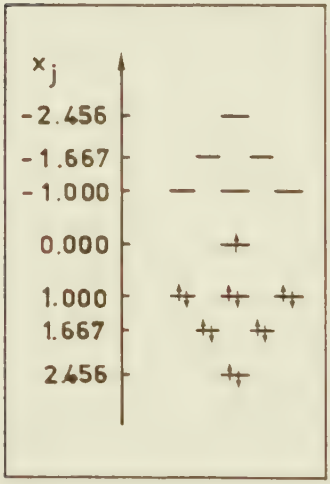


Abb. 8:
HMO-Energieniveauschema für das Phenalenyl

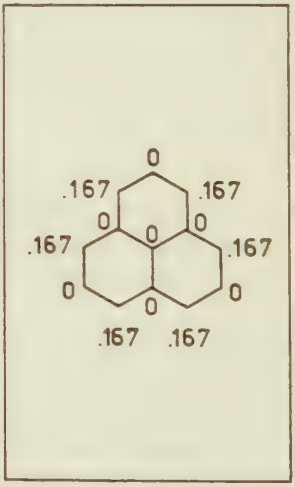


Abb. 9:
Elektronendichteverteilung im Phenalenyl

Mit EPR-Messungen am Phenalenyl kann dieses Ergebnis aber nicht in Einklang gebracht werden. Die Separierung von σ- und π-Elektronen und der Ausschluß jeder Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen stellen zu grobe Näherungen dar. Im folgenden sollen daher weitere Modellvorstellungen, die zur Deutung der experimentellen Daten herangezogen werden, erläutert werden.

3.4.2. Hyperfeinwechselwirkungen

Nach diesen einfachen Überlegungen zur HÜCKEL-Näherung sollte bei aromatischen Radikalen keine Hyperfeinstruktur im EPR-Spektrum beobachtet werden können, da die Ringprotonen in der Knotenebene der π-Orbitale der sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatome liegen und dort die Spindichte Null ist. Daß die Vernachlässigung jeder Wechselwirkung zwischen π- und σ-Elektronen im einfachen HÜCKEL-Ansatz nur eine Näherung ist, beweist das Auftreten von HFS-Komponenten bei aromatischen Radikalen, die auf die Ringprotonen zurückzuführen sind. Die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den σ-Elektronen der CH-Bindung kann hier nicht vernachlässigt werden. Der Einfluß des π-Elektrons auf die σ-Bindungen wird als π-σ-Spinpolarisation bezeichnet. Dieser Effekt soll an einem CH-Fragment, das einen Ausschnitt aus einem aromatischen Ring darstellen soll, veranschaulicht werden. Es sind bezüglich der σ-Elektronen zwei Anordnungen möglich (Abb. 10):

Nach der HUND'schen Regel wird der Zustand höherer Multiplizität (I) gegenüber dem niedrigerer Multiplizität (II) energetisch bevorzugt. Damit wird am Ort des Protons eine Spindichte ρ^H proportional zur Spindichte ρ_π^C am Nachbarkohlenstoffatom mit entgegen-

gesetztem Vorzeichen induziert, die ausreicht, um das Zustandekommen von Protonen-HFS-Kopplungen im EPR-Spektrum zu erklären.

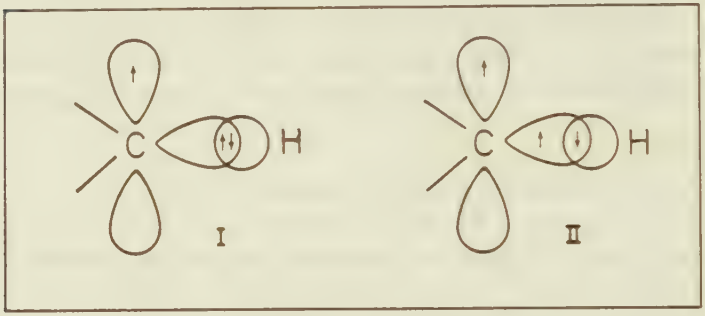


Abb. 10: CH-Fragment eines Kohlenwasserstoffradikals

Die Größe des Protonenkopplungsparamerters a^H ist proportional zu der Spindichte ρ_π^C des entsprechenden Kohlenstoffatoms, was durch die McCONNELL-Beziehung ausgedrückt wird:

$$a^H = Q \cdot \rho_\pi^C \qquad (22)$$

Die Größe Q wurde zu -2.3 bis -2.8 mT ermittelt; das negative Vorzeichen entspricht dem entgegengesetzten Vorzeichen von a^H gegenüber ρ_π^C.

Ein weiterer Nachteil von einfachen HMO-Rechnungen ist die Vernachlässigung von π-Elektronenwechselwirkungen. Experimentell konnte beispielsweise am Phenalenyl (1f) nachgewiesen werden, daß auch die Protonen, an denen nach der einfachen HMO-Rechnung die Spindichte Null ist, zur Protonen-HFS im EPR-Spektrum Anlaß geben (vgl. Abb. 1). Schon lange wurden daher für das Phenalenyl negative Spindichten gefordert /1/. Das Auftreten von negativen Spindichten

ist heute experimentell gesichert und kann durch einen ähnlichen Effekt wie die π-σ—Spinpolarisation an einem CH-Molekülfragment erklärt werden. Dazu werden drei π-Elektronen an zwei Elektronenzentren (1 und 2) betrachtet (vgl. Abb. 11):

Das ungepaarte Elektron habe die Spinquantenzahl $M_s = + 1/2$ und soll das MO $\Psi_j = \Sigma c_{j\mu}\phi_\mu$ besetzen. Es wird angenommen, daß es sich häufig am Zentrum 1 aufhält (großer c_{j1}^2-Wert), die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron am Zentrum 2 sei dagegen gleich Null ($c_{j2}^2 = 0$). Die beiden anderen Elektronen besetzen das MO Ψ_i und sind gepaart. Befindet sich je eines dieser Elektronen an den beiden Zentren 1 und 2, so sind wieder zwei Anordnungen möglich:

Abb. 11: Spinpolarisation (schematisch)

Die Anordnung I entspricht wieder einem Zustand höherer Multiplizität als Zustand II, ist also häufiger verwirklicht. Dadurch bevorzugen gepaarte Elektronen, die die gleiche Spinquantenzahl wie das ungepaarte Elektron aufweisen (hier $M_s = + 1/2$) Zentren mit großen $c_{j\mu}^2$-Werten. Die Elektronen mit der umgekehrten Spinquantenzahl werden auf die Zentren mit kleinen $c_{j\mu}^2$-Werten verschoben. Damit werden die Spindichten an den Zentren mit ohnehin schon größerer

Spindichte (große $c_{j\mu}^2$-Werte) erhöht, während die Zentren mit kleiner Spindichte (kleine $c_{j\mu}^2$-Werte) negative Werte erhalten. Übertreffen die negativen Beiträge die Werte $c_{j\mu}^2$ der HMO-Näherung, so ergeben sich an diesen Zentren negative Spindichten. Verfeinerte quantenmechanische Rechnungen - etwa das SCF-Verfahren von McLACHLAN /32/ - berücksichtigen die π-π-Spinpolarisation und sind recht erfolgreich in der Vorhersage von π-Elektronendichten.

3.4.3. Spindichtetransfer in Alkylgruppen (β- und γ-Protonen). Hyperkonjugation und Spinpolarisation

Die am Ort der Protonen experimentell nachgewiesene Spindichte kann durch einen π-σ-Spinpolarisationsmechanismus allein nicht erklärt werden, da die beobachteten Kopplungskonstanten etwa die gleiche Größe besitzen ($|a_\beta^H| \approx |a_\alpha^H|$). Im Modell der Hyperkonjugation wird eine direkte Wechselwirkung zwischen dem π-Orbital des Grundkörpers und dem σ-CH-Orbital des Substituenten angenommen und damit eine ausreichende Spindichte in den 1s-Orbitalen der β-Protonen vorhergesagt /33/.

Die Größe dieser Wechselwirkung wird stark von der Geometrie des Substituenten abhängen; entscheidend ist der Winkel θ_β^H zwischen der Achse des p_z-Orbitals und der Achse des σ-CH-Orbitals (vgl. Abb. 12). Maximale Wechselwirkung ergibt sich für $\theta_\beta^H = 0^o$, ein Minimum dagegen für $\theta_\beta^H = 90^o$.

Für Systeme, bei denen die Geometrie der Alkylseitenkette festgelegt ist und der Substituent nicht frei drehbar ist, wird die Abhängigkeit der Spindichte am β-Proton vom Winkel θ_β^H experimentell bestätigt. Sehr große β-Protonenkopp-

lungskonstanten werden beispielsweise für das Acenaphthenradikalion gefunden, dessen β-Protonen durch den Ringschluß in eine für eine direkte Delokalisation günstige Anordnung fixiert sind /34/.

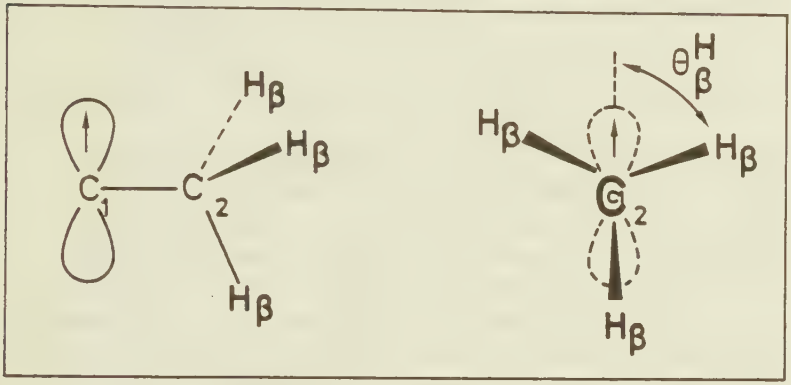


Abb. 12: Struktur des Radikalfragments ·C—CH_3.

Analog zur McCONNELL-Beziehung wird für die β-Protonenkopplungskonstante a_β^H folgende Beziehung formuliert:

$$a_\beta^H = (B_o + B\cdot\cos^2\theta_\beta^H)\cdot\rho_C^\pi \qquad (23)$$

Hiernach besteht Proportionalität zwischen der Spindichte am substituierten C-Atom und der β-Protonenkopplungskonstante, die Gleichung berücksichtigt jedoch die Winkelabhängigkeit /35/. Aus Gleichung 23 geht hervor, daß die β-Protonenkopplungskonstante und die Spindichte des α-C-Atoms dasselbe Vorzeichen aufweisen. Aus experimentellen Daten ergibt sich B zu +5.0 bis 6.0 mT, während B_o wesentlich kleinere Werte (0.3 bis 0.4 mT) /36/ aufweist, so daß B_o gegenüber B im allgemeinen zu vernachlässigen ist. Damit vereinfacht sich die Gleichung 23 zu:

$$a_{\beta}^{H} = B \cdot \cos^2 \theta_{\beta}^{H} \cdot \rho_{\pi}^{C} \qquad (24)$$

In isotroper, flüssiger Lösung ist für frei rotierende Methylgruppen der Mittelwert der Winkelfunktion zu bilden, so daß gilt:

$$a_{CH_3}^{H} = \frac{1}{2} \cdot B \cdot \rho_{\pi}^{C} \qquad (25)$$

In manchen Fällen können auch weiter von einem radikalischen π-Elektronenzentrum entfernte Kernsorten noch zu einer HFS im EPR-Spektrum beitragen. Solche "long-range" Kopplungen (im allgemeinen γ, δ,ε-Protonen von Alkylseitenketten) sind entweder durch einen π-σ-Spinpolarisations- oder Hyperkonjugationsmechanismus zu erklären. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit dem Spindichtetransfer zu γ-Protonen, wobei übereinstimmend von entscheidender Bedeutung die starke Abhängigkeit der γ-Protonenkopplungskonstante von der sterischen Anordnung des Substituenten festgestellt wird /37-39/.

Eine Konformation, für die eine relativ große γ-Protonenkopplung vorausgesagt wird, ist die sogen. "W"-Anordnung, in der das γ-Proton durch eine "Zick-Zack"-Kette von σ-Bindungen mit dem π-Orbital verbunden ist, während für die "anti-W"-Anordnung nur kleine γ-Kopplungen zu erwarten sind (vgl. Abb. 13):

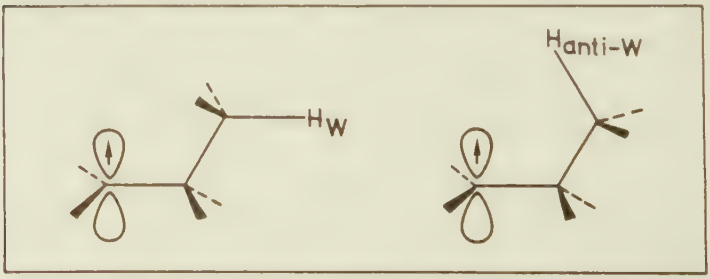


Abb. 13: verschiedene Anordnungen der γ-Protonen

Für den Fall positiver Spindichte am π-Elektronenzentrum und der Annahme, daß die Spinpolarisation der wirksamste Spintransfermechanismus ist, sollte die γ-Protonenkopplungskonstante negatives Vorzeichen besitzen. Unter den gleichen Voraussetzungen sollte sich eine positive γ-Protonenkopplungskonstante ergeben, falls die Spindelokalisation (auch als Homohyperkonjugation bezeichnet) den wirksamen Spintransfermechanismus darstellt (vgl. Abb. 14).

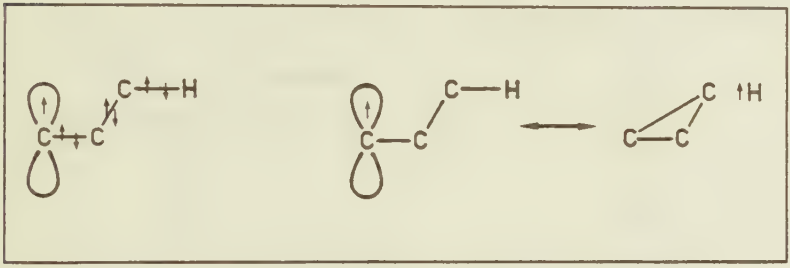


Abb. 14: Darstellung von Spinpolarisation (links) und Spindelokalisation (rechts) für γ-Protonen (schematisch).

Der Spindichtetransfer via Spinpolarisation in eine Alkylseitenkette sollte relativ unabhängig von der Konformation des Substituenten sein, während die Übertragung von Spindichte durch Homohyperkonjugation empfindlich von der sterischen Anordnung der Seitenkette abhängt.

Befinden sich die γ-Protonen bezüglich des p_z-Orbitals in der "W"-Anordnung, wird deren Spindichte durch einen großen, positiven Beitrag durch Homohyperkonjugation erhöht werden, während dieser Effekt bei der "anti-W"-Anordnung bei γ-Protonen zu vernachlässigen ist.

Quantenmechanische Berechnungen - etwa nach dem INDO-Verfahren oder nach der VB-Methode - liefern sowohl positive

als auch negative Spindichten für γ-Protonen, je nach der geometrischen Anordnung der Alkylseitenkette in Bezug auf das p_z-Orbital /40, 41/, vgl. Abb. 15.

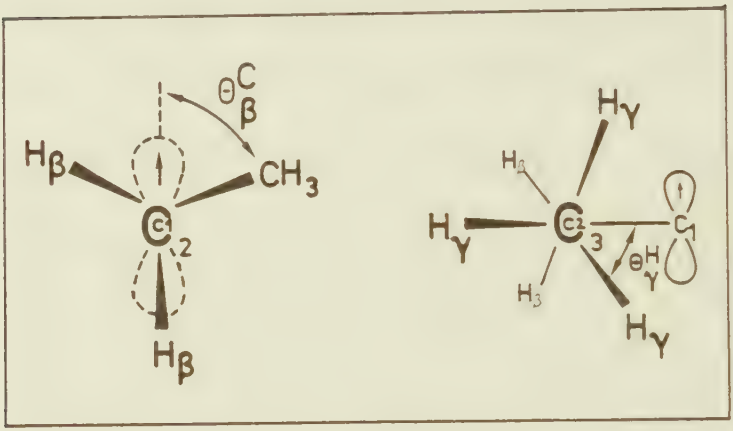


Abb. 15: Geometrie des Radikalfragments ·C—CH_2—CH_3

Durch Variation der Winkel θ_β^C und θ_γ^H wurden die Werte für a_γ^H nach den erwähnten Rechenverfahren ermittelt. Ein maximal positiver Wert für a_γ^H wird bei einer ekliptischen Anordnung der Methylgruppe bezüglich des p_z-Orbitals erhalten ($\theta_\beta^C = 0^o$, vgl. Abb. 14), wenn $\theta_\gamma^H = 180^o$ beträgt. Dies entspricht einer "W"-Anordnung, während bei einer "anti-W"-Anordnung ($\theta_\gamma^H = 0^o$) ein negatives Vorzeichen für a_γ^H erhalten wird.

4. Spezieller Teil

4.1. Struktur und Namen der synthetisierten und untersuchten Verbindungen

Aus den beiden Substanzschlüsseln (Abb. 16 und 17) sind die Strukturen der hergestellten Phenalene und mit EPR, ENDOR und TRIPLE untersuchten Phenalenyle des Typs I, II und des gemischten Typs zu entnehmen.

Bezifferung und Namen der untersuchten Phenalenyle:

1 f	Phenalenyl
2 f	1-Methylphenalenyl
2 f-^{13}C	1-^{13}C-Methylphenalenyl
2 f-d_3	1-d_3-Methylphenalenyl
3 f	1-Ethylphenalenyl
4 f	1-n-Propylphenalenyl
5 f	1-Isopropylphenalenyl
6 f	1-sec.-Butylphenalenyl
7 f	1-tert.-Butylphenalenyl
8 f	1-Cyclopropylphenalenyl
9 f	1-Cyclopentylphenalenyl
10f	1-Cyclohexylphenalenyl
11f	1-Benzylphenalenyl
12f	1-Phenylphenalenyl
13f	2-Methylphenalenyl
14f	2-Ethylphenalenyl
15f	2-Isopropylphenalenyl
16f	2-Phenylphenalenyl
17f	2,4-Dimethylphenalenyl
18f	1,2-Dimethylphenalenyl

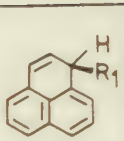
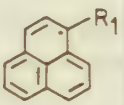
-R_1		
-H	1e	1f
-CH_3	2e	2f
-$^{13}CH_3$	2e-^{13}C	2f-^{13}C
-CD_3	2e-d_3	2f-d_3
-CH_2CH_3	3e	3f
-$CH_2CH_2CH_3$	4e	4f
-$CH(CH_3)_2$	5e	5f
-$CH(CH_3)(CH_2CH_3)$	6e	6f
-$C(CH_3)_3$	7e	7f
	8e	8f
	9e	9f
	10e	10f
-CH_2	11e	11f
	12e	12f

Abb. 16: Substanzschlüssel für Phenalene und Phenalenyle vom Typ I

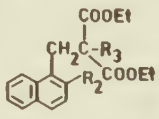
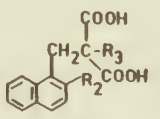
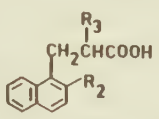
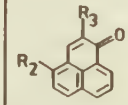
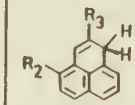
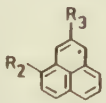
R_2	R_3						
-H	-H	1a	1b	1c	1d	1e	1f
-H	$-CH_3$	13a	13b	13c	13d	13e	13f
-H	$-CH_2CH_3$	14a	14b	14c	14d	14e	14f
-H	$-CH(CH_3)_2$	15a	15b	15c	15d	15e	15f
-H		16a	16b	16c	16d	16e	16f
$-CH_3$	$-CH_3$	17a	17b	17c	17d	17e	17f

Abb. 17: Substanzschlüssel für Phenalene, Phenalenyle bzw. deren Vorstufen vom Typ II bzw. vom gemischten Typ

Aus den Abb. 18 und 19 sind die Strukturen der untersuchten Phenalenyle der Typen I und II sowie des gemischten Typs zu entnehmen.

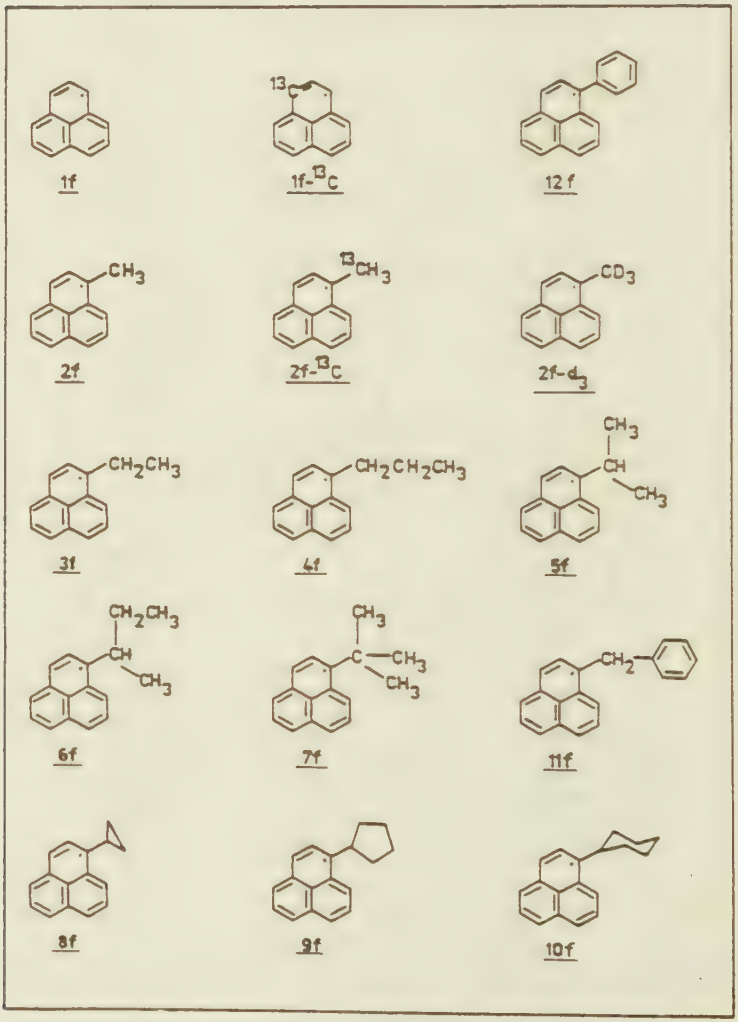


Abb. 18: Strukturen der untersuchten Phenalenyle vom Typ I

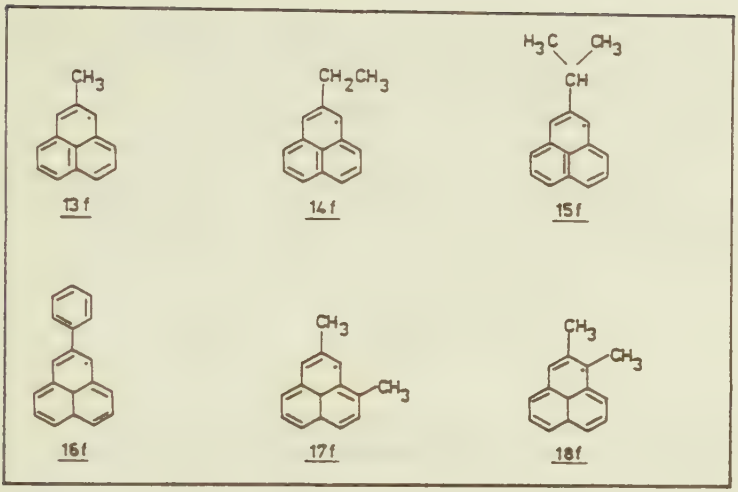


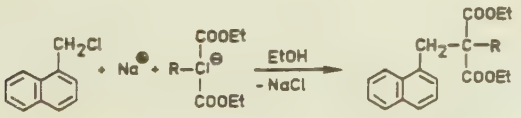
Abb. 19: Strukturen der untersuchten Phenalenyle des Typs II und des gemischten Typs

4.2. Synthesen

4.2.1. Phenalenone, Phenalanone

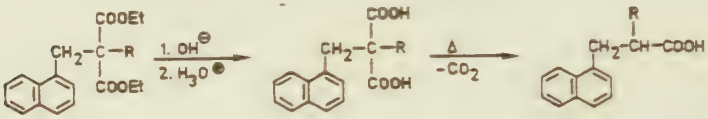
Der in dieser Arbeit beschrittene Weg zur Phenalenonsynthese geht von α-substituierten β-[1-Naphthyl]-propionsäuren aus, die durch eine Malonestersynthese erhalten wurden /42/:

Zunächst wird α-Chlormethylnaphthalin mit dem Natriumsalz eines substituierten Malonesters kondensiert:



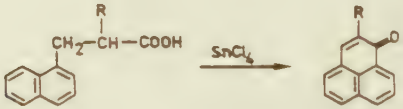
13a - 17a

Die erhaltenen Diester 13a - 17a werden alkalisch verseift, und nach Ansäuern kann die erhaltene Dicarbonsäure thermisch decarboxyliert werden.



13a - 17a 13b - 17b 13c - 17c

Die so hergestellten α-substituierten β-[1-Naphthyl]-propionsäuren können in siedendem Zinn(IV)chlorid zu den 2-substituierten Phenalenonen cyclisiert werden /43/. Das unsubstituierte Phenalenon (R = H), 1d, wird durch einen analogen Reaktionsweg mit unsubstituiertem Malonester gewonnen.

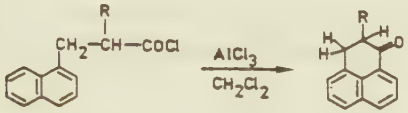


13c - 17c 13d - 17d

Die in der Literatur ebenfalls beschriebene Synthese /44/ von Phenalenon aus β-[1-Naphthyl]-propionsäurechlorid durch eine FRIEDEL-CRAFTs-Cyclisierung in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid wurde nicht beschritten, da sich schon für das unsubstituierte Phenalenon die Ausbeute nicht reproduzieren ließ.

Das 2,4-Dimethylphenalenon 17d wurde durch eine analoge Malonestersynthese - ausgehend von 2-Methyl-α-chlormethylnaphthalin - dargestellt.

Unter anderen Reaktionsbedingungen lassen sich die α-substituierten β-[1-Naphthyl]-propionsäuren zu den entsprechenden "gesättigten" 2,3-Dihydrophenalenonen (Phenalanonen) cyclisieren: Umsetzung mit Thionylchlorid zu den Säurechloriden und Cyclisierung mit Aluminiumchlorid in Methylenchlorid als Lösungsmittel /45/.



Es sind so das unsubstituierte Phenalanon und das 2-Methylphenalanon erhalten worden.

Die Synthese von Phenalenon-1-^{13}C geht von β-[1-Naphthyl]-propionsäure-1-^{13}C aus, die mit Zinn(IV)chlorid cyclisiert wird. Die isotopenmarkierte Carbonsäure kann nicht über eine Malonestersynthese hergestellt werden. Sie wird über eine GRIGNARD-Reaktion mit β-[1-Naphthyl]-ethylmagnesiumbromid und $^{13}CO_2$, das aus $Ba^{13}CO_3$ in einer dafür geeigneten Apparatur entwickelt wird, synthetisiert (Einzelheiten zur Carbonisierungsapparatur s.Experimenteller Teil). Das Halogenid wird mit Phosphortribromid aus dem entsprechenden Alkohol synthetisiert /46/, der wiederum aus 1-Naphtylessigsäure durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gut zugänglich ist /47/. Das nachstehende Formelschema (Abb. 20) zeigt diese Reaktionsfolge:

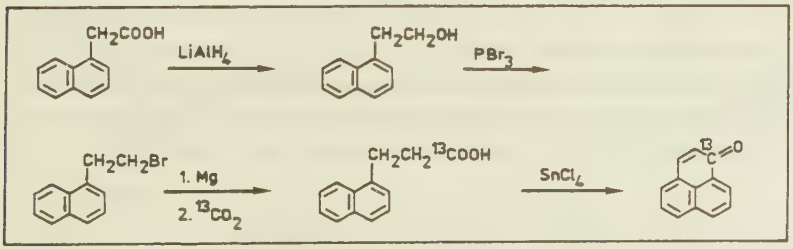
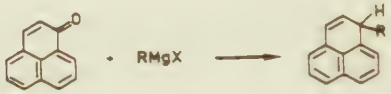


Abb. 20: Reaktionsschema zur Synthese von Phenalenon-1-^{13}C

4.2.2. Phenalene

Zur Darstellung der substituierten Phenalene als direkte Vorstufen der Phenalenyle werden zwei verschiedene Synthesewege gewählt.

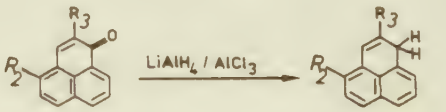
Die Erzeugung der 1-substituierten Phenalene 2e - 12e gelingt durch Umsetzung von Phenalenon mit entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen /48/:



1d 2e - 12e

Erstaunlicherweise führen derartige Umsetzungen mit Phenalenon nicht zu den entsprechenden tert.-Carbinolen, sondern es entstehen unter den reduzierenden Bedingungen der GRIGNARD-Reaktion die Kohlenwasserstoffe. Aus NMR-Messungen (s. Abschnitt 4.3.2.) geht außerdem hervor, daß bei diesen Reaktionen nicht nur Verbindungen des im Formelbild gezeigten Typs entstehen, sondern Isomerengemische, wobei aber immer der Substituent an eine Position tritt, die im Radikal eine Position hoher Spindichte ist (Positionen 1, 3, 4, 6, 7, 9).

Die 2-substituierten Phenalene 13e - 17e werden durch Reduktion der 2-substituierten Phenalenone 13d - 17d mit einem Gemisch aus Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid in abs. Ether erhalten /49/.



13d - 17d 13e - 17e

4.2.3. Radikalerzeugung

Die Phenalene werden in einem geeigneten Lösungsmittel in einer EPR-Meßküvette gelöst und nach kurzem Einwirken von Luftsauerstoff sorgfältig mit Reinst-Stickstoff gespült, um Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Als Lösungsmittel sind Toluol UVASOL^{R} für EPR-Messungen oder Mineralöle verschiedener Viskosität (SHELL ONDINA G08, G17, G33) für ENDOR-Messungen gut geeignet.

Die Radikalkonzentration lag bei allen untersuchten Proben zwischen 10^{-5} und 10^{-4} m und kann anhand der Auflösung und des Signal/Rausch-Verhältnisses im ENDOR-Spektrum optimiert werden. Da die Phenalenyle leicht und reversibel dimerisieren, ist es möglich, die Radikalkonzentration durch Temperierung der Probe zu optimieren.

Die Herstellung von stabilen, über längere Zeiträume beständiger Radikalproben gelingt mit Hilfe eines Hochvakuumpumpstandes ($p < 10^{-5}$ mbar). Hier wird das Lösungsmittel (z.B. Toluol), das zum Trocknen über einer flüssigen Natrium/Kalium-Legierung aufbewahrt wird, direkt auf die Probe destilliert, die sich in einem besonderen Probengefäß befindet (s. Abb. 21). Durch die Technik des Einfrierens des Lösungsmittels in der Probe, Evakuieren, Auftauen, kann der gelöste Sauerstoff aus der Probe entfernt werden. Nach dem Abschmelzen der Probe vom Pumpstand sind so erhaltene Phenalenylradikale in Lösung über Jahre stabil.

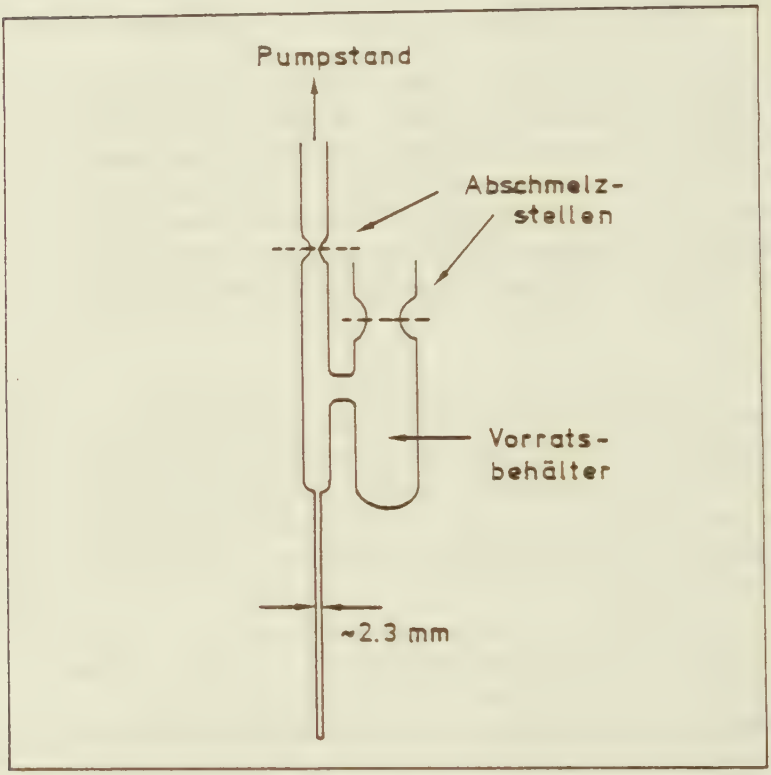


Abb. 21: Probengefäß für die Erzeugung und Vermessung der Radikale in Lösung

4.3. Spektroskopische Untersuchung der dargestellten Verbindungen

4.3.1. Massenspektren[+]

Von den dargestellten Verbindungen wurden die Massenspektren aufgenommen, um durch den Molpeak und die Fragmentierungsabfolgen die Struktur zu sichern. Bei isotopenmarkierten Verbindungen (^{13}C, ^{2}H) wurden die Massenspektren im Bereich des Molpeaks zusätzlich mit verminderter Elektronenenergie registriert, um mit geeigneten Rechenverfahren den Isotopenmarkierungsgrad zu bestimmen /50/.

Erwartungsgemäß ähneln sich die Spektren der substituierten Phenalene sehr, denn es besteht eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den hier untersuchten Verbindungen. Ein Vergleich der Massenspektren ergibt, daß zunächst aus den gebildeten $[M-H]^+$-Ionen durch Fragmentierung der Alkylseitenkette das sehr stabile $[C_{13}H_9]^+$-Ion (m/z = 165) gebildet wird. Dabei ist zu bedenken, daß es sich bei den untersuchten Proben um Isomerengemische handelt, wie aus den ^{1}H-NMR-Spektren hervorgeht (vgl. Abschnitt 4.3.2). Eine Wasserstoffabspaltung aus den jeweiligen Isomeren führt jedoch zu einheitlichen $[M-H]^+$-Molekülionen, deren weiterer Zerfall über das $[C_{13}H_9]^+$-Ion abläuft. Dieser Sachverhalt soll an zwei Beispielen näher erläutert werden:

Ein Vergleich der Massenspektren der Isomerengemische von 1-Methylphenalen (2e) und 2-Methylphenalen (13e) - sowie

---

[+]Aufnahme der Spektren: Dr. G. Holzmann, M. Franke, B. Merten, U. Ostwald

der Isomerengemische von 2,4-Dimethylphenalen (17e) und 1,2-Dimethylphenalen (18e) - zeigt die praktisch völlige Identität der Spektren (vgl. Abb. 22 und 23).

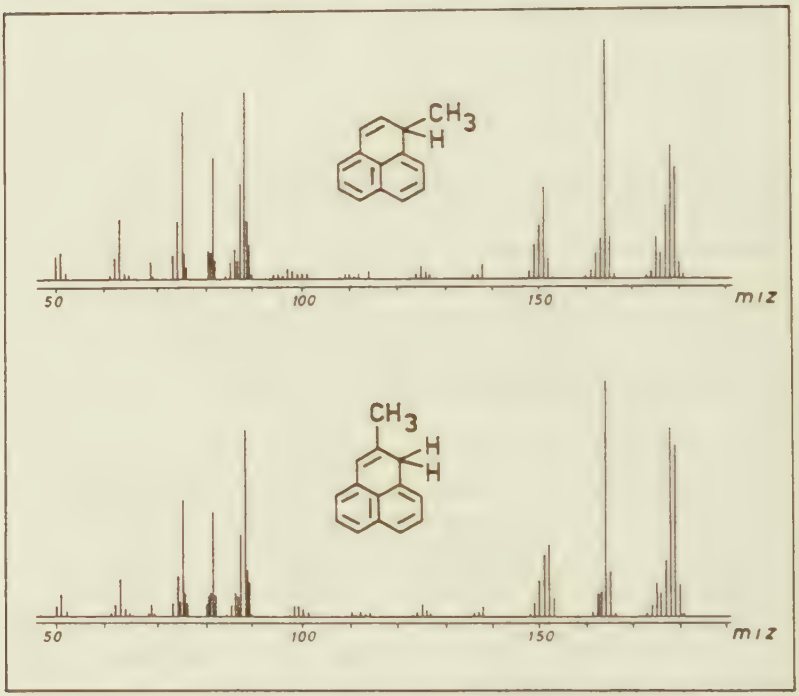


Abb. 22: Massenspektren von 1-Methylphenalen (oben) und 2-Methylphenalen (unten)

Aus den gebildeten $[M-H]^+$-Ionen werden eine bzw. beide Methylgruppen unter Bildung des $[C_{13}H_9]^+$-Ions abgespalten, wobei diese Fragmentierung bei den beiden Isomerenpaaren in gleicher Weise stattfindet, obwohl die Methylgruppen sich an unterschiedlichen Molekülpositionen befinden. Daraus wird folgendes Fragmentierungsschema abgeleitet (vgl. Abb. 24):
Aus den beiden Phenalenisomerenpaaren bildet sich das

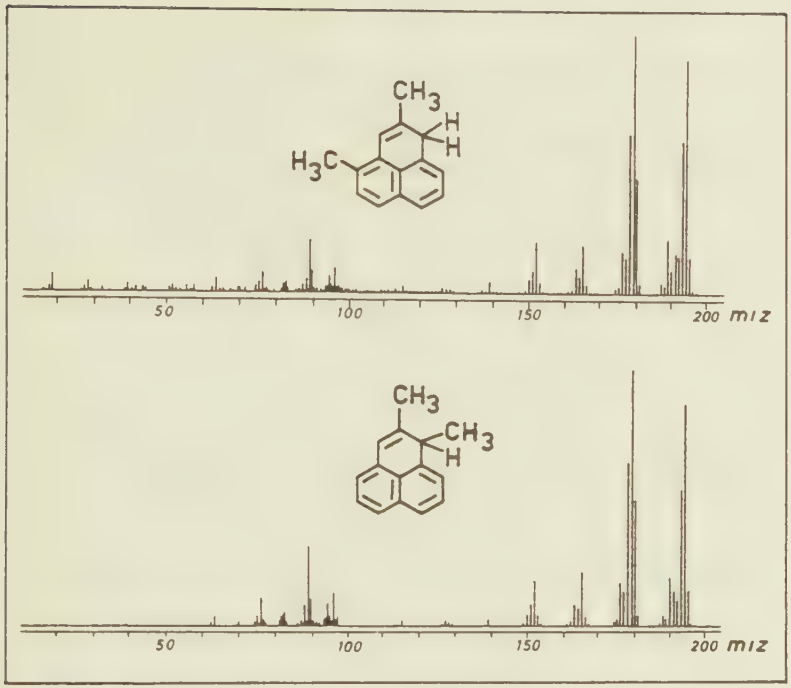


Abb. 23: Massenspektren von 2,4-Dimethylphenalen (oben) und 1,2-Dimethylphenalen (unten)

$[C_{13}H_9]^+$-Ion, das über die gezeigten Umlagerungen zu einem Methylacenaphthenion isomerisiert, welches unter Methylabspaltung zu dem $[C_{12}H_6]^+$-Ion (m/z = 150) zerfällt. Das $[M-H]^+$-Ion und die weiteren Dehydrierungsprodukte führen zu stabilen Systemen, wie die intensive Bildung doppelt positiver Ionen zeigt (vgl. Abb. 22 und 23). Die Bildung des $[C_{13}H_9]^+$-Ions aus den isomeren Dimethylphenalenen 17e und 18e verläuft komplizierter, da nach der primären Methylabspaltung eine Wasserstoffumorganisation erfolgen muß, damit im zweiten Fragmentierungsschritt das Phenaleniumkation entstehen kann. Daher ist in Abb. 24 diese Reaktionsfolge summarisch als Abgabe des $[C_2H_5]$-Radikals angegeben.

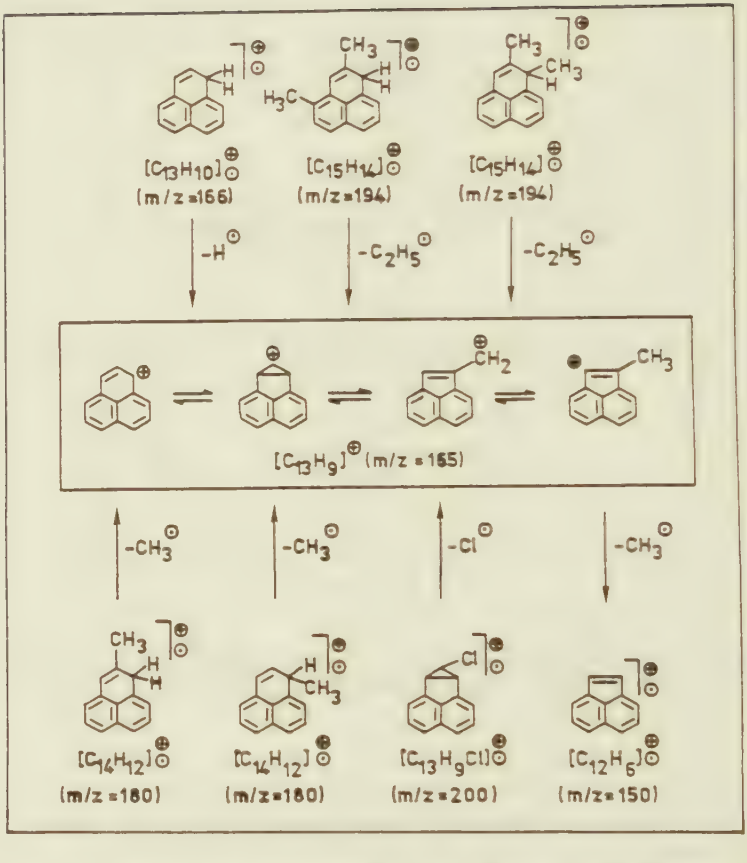


Abb. 24: Fragmentierungsschema der beiden Isomerenpaare 2e und 13e bzw. 17e und 18e, sowie von Phenalen und 7-Chlor-6b,7a-dihydro-7H-cycloprop[a]acenaphthylen.

Daß dem $[C_{13}H_9]^+$-Ion die gezeigte Struktur des Phenaleniumkations zukommt und es sich nicht um das strukturisomere Fluorenylion oder um das von McLAFFERTY postulierte Ion handelt /51/ (vgl. Abb. 25), beweisen die Stoßaktivierungsspektren /52/, wonach die von Fluoren und von den Phenalenen erhaltenen Fragmentierungen des $[C_{13}H_9]^+$-Ions unterschied-

lich sind. Das Phenaleniumion $[C_{13}H_9]^+$ (m/z = 165) entsteht außerdem aus einer dem Phenalensystem nicht verwandten Verbindung, dem 7-Chlor-6b,7a-dihydro-7H-cyclopropa[a]acenaphthylen ($C_{13}H_9Cl$, vgl. Abb. 24). Man erhält von dieser Verbindung die gleichen Stoßaktivierungsspektren, wie sie von Phenalenen erhalten werden.

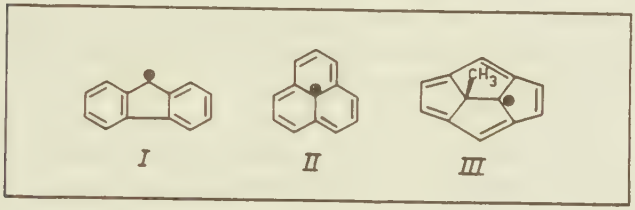


Abb. 25: Strukturen der isomeren $[C_{13}H_9]^+$-Ionen:
I : Fluorenylkation
II : Phenaleniumkation
III: Die von McLAFFERTY vorgeschlagene Struktur

Ebenso, wie aus den Phenalenen in Lösung die sehr leichte Bildung von Phenalenylradikalen beobachtet werden kann, lagert sich die obengenannte Chlorverbindung in Lösung in das Phenalenylradikal um /17,53/.

4.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren[+]

Schon BOEKEHEIDE und LARRABEE konnten 1950 zeigen, daß die Monomethylphenalene leicht Isomerisierungen unterworfen werden können /54/. Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten substituierten Phenalenen handelt es sich ebenfalls um Isomerengemische, wie eindeutig aus den ^{1}H-NMR-Spektren hervorgeht.

In Abb. 26 sind die sechs denkbaren verschiedenen monosubstituierten Phenalene dargestellt, aus denen durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms ein Phenalenylradikal entsteht, bei dem der Substituent eine Position hoher Spindichte einnimmt (Phenalenylradikal des Typs I).

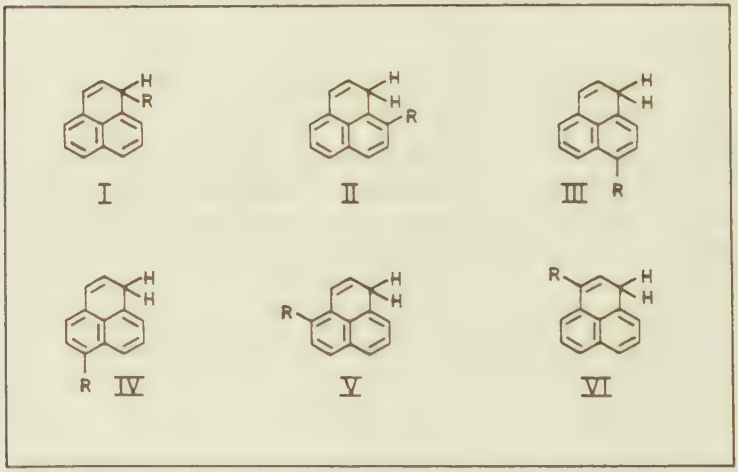


Abb. 26: Die verschiedenen isomeren monosubstituierten Phenalene, aus denen ein Phenalenylradikal des Typs I gebildet wird.

[+]Aufnahme der Spektren: Dr. K. Roth, M. Brauer, G. Dreke

Befindet sich der Substituent an einer im entsprechenden Radikal befindlichen Position kleiner Spindichte (Positionen 2, 5, 8), so sind drei Isomere denkbar, die die direkten Vorstufen der Phenalenylradikale des Typs II darstellen (vgl. Abb. 27).

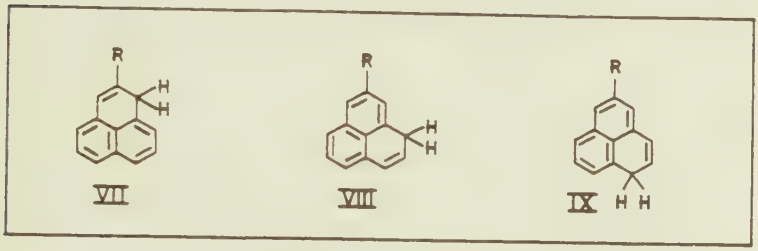


Abb. 27: Die verschiedenen monosubstituierten isomeren Phenalene, aus denen ein Phenalenylradikal des Typs II gebildet wird.

Abb. 28 zeigt das 100 MHz-Spektrum des unsubstituierten Phenalens; die Zuordnung der Protonen erfolgte durch partielle Entkopplung einzelner Protonensorten /55/.

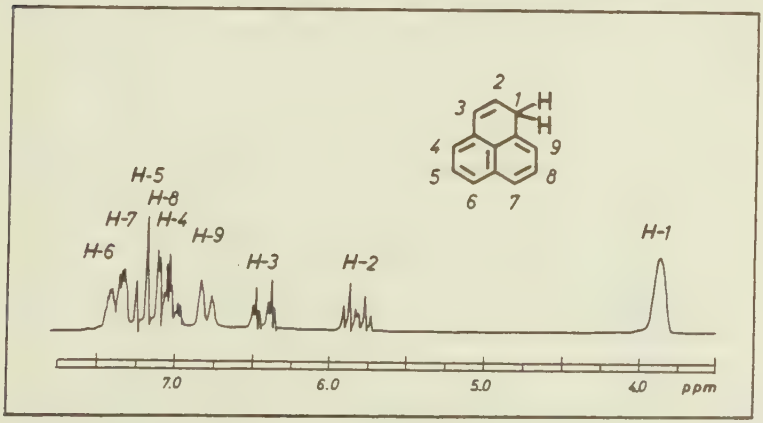


Abb. 28: 100 MHz-Spektrum des Phenalens (CCl_4)

Exemplarisch sollen im folgenden an einigen Beispielen von substituierten Phenalenen das Auftreten von verschiedenen Isomeren gezeigt werden. Abb. 29 zeigt die 270 MHz-Spektren der Isomerengemische von 2-Methylphenalen (13e) und 1,2-Dimethylphenalen (18e), sowie das 100 MHz-Spektrum des Isomerengemisches von 2,4-Dimethylphenalen (17e).

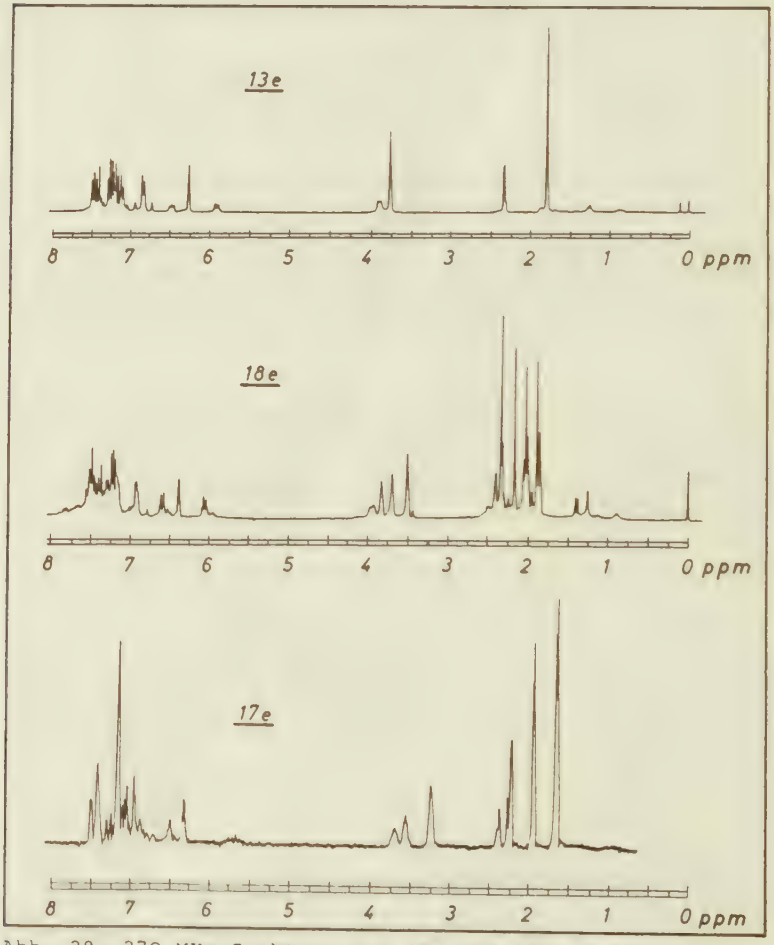


Abb. 29: 270 MHz-Spektren von 13e und 18e sowie 100 MHz-Spektrum von 17e.

Übereinstimmend mit dem Spektrum des unsubstituierten Phenalens (1e) (vgl. Abb. 28) treten in den Spektren der substituierten Phenalene breite Signale im Bereich von 3 - 4 ppm auf, die eindeutig den Protonen am sp^3-hybridisierten C-Atom des Phenalensystems zuzuordnen sind (vgl. Abb. 29).

Für den Fall des 2-Methylphenalen-Isomerengemisches (13e) werden drei breite Signale für die Protonen, die sich an dem sp^3-hybridisierten C-Atom des Phenalensystems befinden, gefunden. Außerdem treten bei höherem Feld Signale für drei verschiedene Methylgruppen auf, aus denen ebenfalls auf das Vorhandensein von drei isomeren Spezies geschlossen werden kann, deren Strukturen in Abb. 27 (R = CH_3) angegeben sind. Bei δ = 1.8 ppm tritt das Signal einer Methylgruppe auf, die aufgrund der Hochfeldverschiebung eindeutig der Struktur VII in Abb. 27 (R = CH_3) mit der Methylgruppe an der "olefinischen Doppelbindung" zuzuordnen ist, während bei δ = 2.3 ppm zwei Signale mit vergleichbarer Intensität Methylgruppen zugeordnet werden, die sich am "aromatischen Teil" des Phenalensystems befinden (Spezies VIII und IX, R = CH_3, vgl. Abb. 27). Eine eindeutige Zuordnung der Spezies VIII oder IX zu den auftretenden Signalen in diesem Bereich ist wegen der geringen Differenz der chemischen Verschiebungen nicht möglich. Dieses Ergebnis findet Bestätigung für die Signale im Bereich von δ = 3.8 ppm, die von Protonen am sp^3-hybridisierten Zentrum des Phenalensystems herrühren. Bei δ = 3.9 ppm liegen zwei kleinere, breite Signale mit praktisch gleicher Intensität sehr dicht zusammen, während bei etwas höherem Feld in größeres Signal beobachtet werden kann. Sowohl aus den Integralen der Methylgruppensignale als auch aus den Signalen im Bereich von δ = 3.8 ppm wurde das Verhältnis der drei isomeren 2-Methylphenalene zu VII:VIII:IX = 70:15:15 bestimmt (vgl. Abb. 27, R = CH_3).

Für das 1,2-Dimethylphenalen-Isomerengemisch kommen nur

folgende sechs Strukturen in Betracht (vgl. Abb. 30):

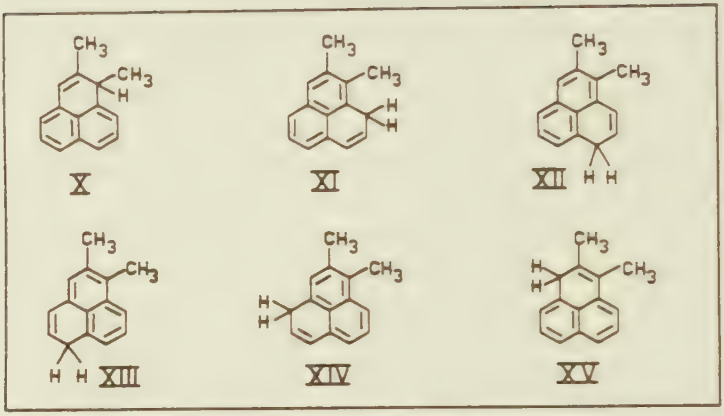


Abb. 30: Strukturen der verschiedenen 1,2-Dimethylphenalene

Ebenso sind die Strukturen der sechs isomeren 2,4-Dimethylphenalene festgelegt, da aufgrund des Syntheseweges die Positionen der Methylgruppen bereits eindeutig festgelegt sind (vgl. Abb. 31):

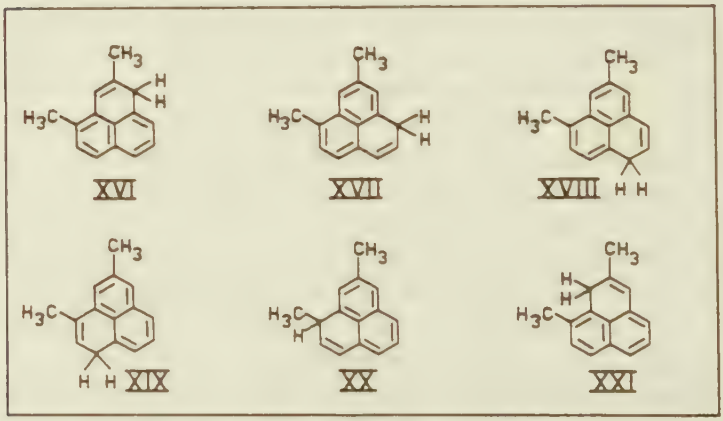


Abb. 31: Strukturen der verschiedenen 2,4-Dimethylphenalene

Bei den isomeren 1,2-Dimethylphenalenen (18e) befinden sich die beiden Methylgruppen bei den Spezies XI, XII, XIII und XIV am "aromatischen Teil" des Phenalensystems, während sich bei den Spezies X und XV die Methylgruppen im "olefinischen Teil" des Phenalensystems befinden. Wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit kann aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum nicht eindeutig zwischen den Strukturisomeren XI, XII, XIII und XIV unterschieden werden. Das Signal bei δ = 1.45 ppm wird der Methylgruppe der Spezies X am sp^3-hybridisierten Zentrum des Phenalensystems zugeordnet. Aufgrund der relativ geringen Intensität dieses Signals ist diese Spezies nur zu einem sehr geringen Anteil im Isomerengemisch vorhanden.

Beim ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches der 2,4-Dimethylphenalene (vgl. Abb. 29, unten) treten im Bereich von δ = 3 - 4 ppm breite Signale für Protonen am sp^3-hybridisierten Zentrum des Phenalensystems auf. Außerdem werden bei höherem Feld verschiedene Signale beobachtet, die unterschiedlichen Methylgruppen zugeordnet werden (vgl. Abb. 31). Aufgrund des Fehlens von Signalen unterhalb δ = 1.5 ppm wird abgeleitet, daß Spezies XX im Isomerengemisch nicht nachweisbar ist, da für die Methylgruppe am sp^3-hybridisierten C-Atom des Phenalensystems unterhalb von δ = 1.5 ppm ein Dublett auftreten müßte. Als Hauptkomponenten des Isomerengemisches werden die Spezies XVI bzw. XXI angenommen:
Bei den Spezies XVII, XVIII und XIX (XX ist nicht nachweisbar, s.o.) ist ein Proton benachbart zum sp^3-hybridisierten Zentrum des Phenalensystems vorhanden, was dem olefinischen Proton H-2 im unsubstituierten Phenalen entspricht (bei den Spezies XVI und XXI ist diese Position mit einer Methylgruppe besetzt). Eine diesem Proton entsprechende Signalgruppe wird ebenfalls bei δ = 5.75 ppm beobachtet, jedoch mit sehr geringer Intensität, so daß hieraus abgeleitet wird, daß die Spezies XVII, XVIII und XIX zusammen nur zu einem sehr geringen Anteil von einigen Prozent im Isomerengemisch vorhanden sind.

4.3.3. EPR, ENDOR und TRIPLE-Spektren der erzeugten Phenalenylradikale[+]

Die erhaltenen EPR-Spektren der untersuchten substituierten Phenalenyle sind entweder sehr linienreich und deswegen kaum eindeutig interpretierbar oder andererseits wegen des Auftretens sehr kleiner Kopplungen, die in den Bereich der EPR-Linienbreiten fallen, schlecht aufgelöst, so daß die Bestimmung dieser Kopplungen unmöglich wird. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte daher mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie, wobei die ermittelten Kopplungskonstanten zur Simulation der erhaltenen EPR-Spektren dienten. Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden durch GENERAL-TRIPLE-Spektren ermittelt.

Das unsubstituierte Phenalenylradikal (1f) weist zwei unterschiedliche Protonensorten auf, die sich an Stellen unterschiedlicher Spindichte befinden, so daß entsprechend der Protonenzahl an den jeweiligen Zentren ein EPR-Spektrum in isotroper Lösung von 4x7 Linien resultiert (vgl. Abb. 1) und das entsprechende ENDOR-Spektrum zwei Linienpaare im Abstand der beiden Kopplungsparameter symmetrisch um die freie Kernfrequenz aufweist (vgl. Abb. 6.1). Aus den GENERAL-TRIPLE-Spektren (Abb. 6.2, 6.3) geht außerdem das entgegengesetzte Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten hervor. Für die Protonen an der Stelle kleiner Spindichte beträgt die Kopplungskonstante $a^{H}_{2,5,8}$ = +5.07 MHz, die Kopplungskonstante der Protonen an den Stellen hoher positiver Spindichte beträgt $a^{H}_{1,3,4,6,7,9}$ = -17.68 MHz.

Für das isotopenmarkierte Phenalenyl-1-^{13}C (1f-^{13}C) werden dieselben Protonenkopplungskonstanten gefunden; das EPR-Spektrum (vgl. Abb. 32, oben) zeigt gegenüber dem des

[+]Aufnahme der Spektren: Dr. B. Kirste, M. Bock, H.-J. Fey

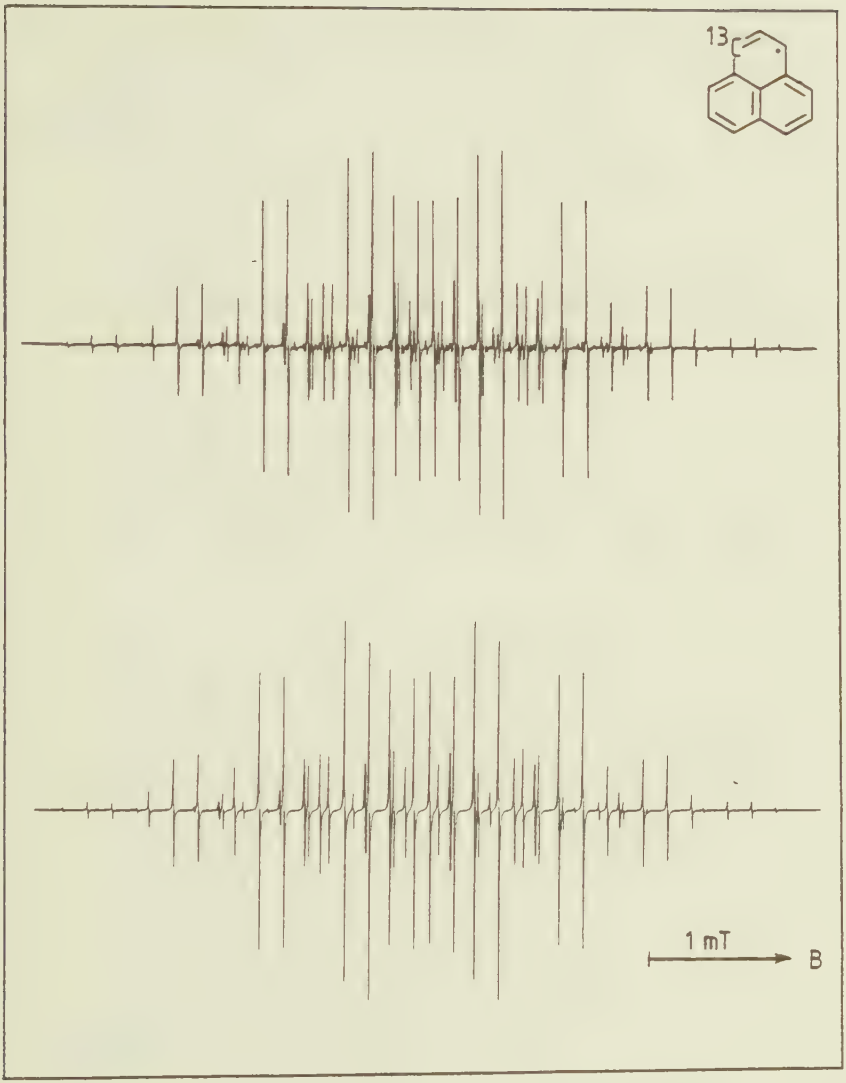


Abb. 32: oben : EPR-Spektrum des Phenalenyl-1-^{13}C (Toluol, 240 K)
unten : Simulation

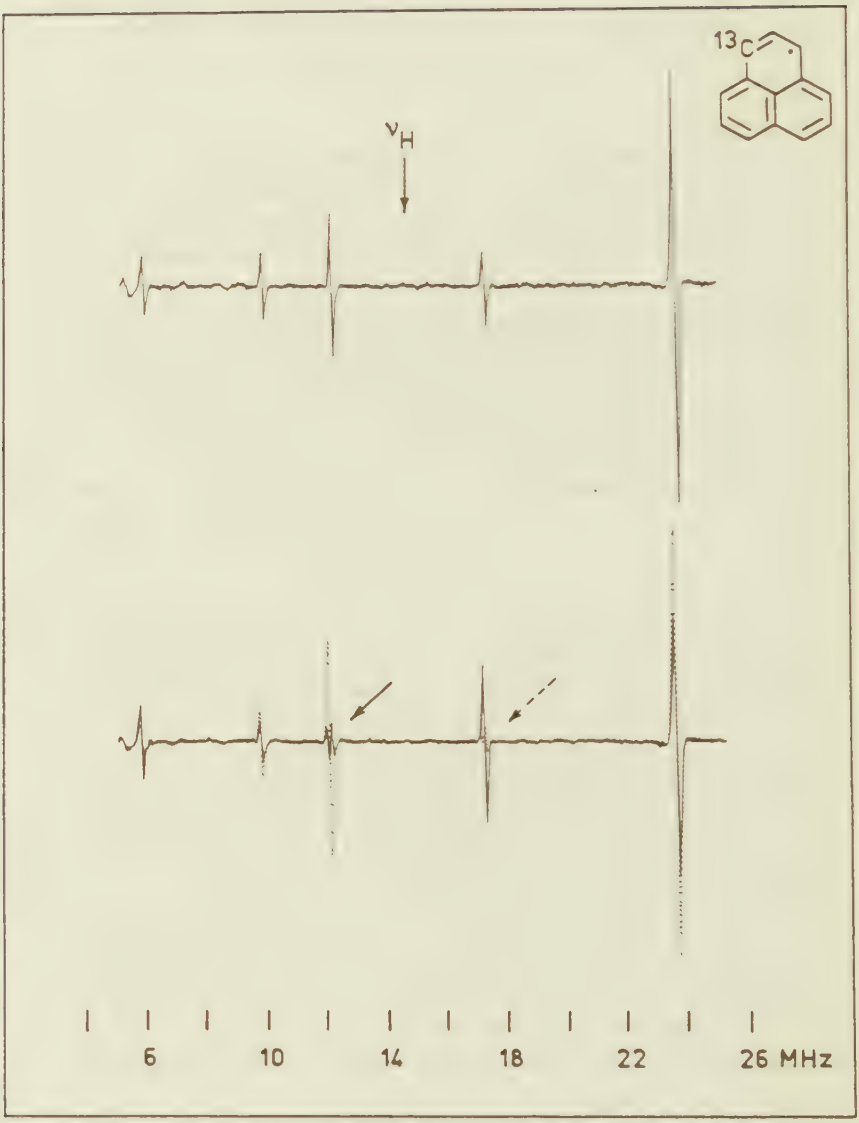


Abb. 33: oben : ENDOR-Spektrum des Phenalenyl-1-^{13}C
(Toluol, 290 K)
unten: GENERAL-TRIPLE-Spektren
(Toluol, 290 K)

Phenalenylradikals (1f, vgl. Abb. 1) durch den ^{13}C-Kern (Spin = 1/2) eine Verdopplung der Linienzahl. Im ENDOR-Spektrum (vgl. Abb. 33, oben) tritt zusätzlich zu den beiden Protonenlinienpaaren die tieffrequente ^{13}C-ENDOR-Linie bei 9.80 MHz auf, während die hochfrequente ^{13}C-ENDOR-Linie mit der hochfrequenten Protonenlinie der Protonen 2, 5 und 8 zusammenfällt. Da $a_1^C/2 > \nu_C$ ist, erscheinen die ^{13}C-ENDOR-Linien im gleichen Abstand zu der Frequenz, die dem halben ^{13}C-Kopplungsparameter entspricht ($a_1^C/2$=13.48 MHz), voneinander um die doppelte freie ^{13}C-Frequenz ($2\nu_C$ = 7.36 MHz) entfernt.

Aus den GENERAL-TRIPLE-Spektren (vgl. Abb. 33, unten) ergibt sich durch dasselbe Verhalten der ^{13}C-ENDOR-Linie wie das der Protonen-ENDOR-Linien der Protonen 2, 5, 8 ein positives Vorzeichen der ^{13}C-Kopplungskonstante (a_1^C = +26.98 MHz).

Für die in dieser Arbeit untersuchten substituierten Phenalenyle sind die gefundenen Protonenkopplungskonstanten für die Grundkörperprotonen etwas unterschiedlich im Vergleich zum unsubstituierten Phenalenyl: Durch Substitution werden die Stellen kleiner, negativer Spindichte (Positionen 2, 5, 8) am wenigsten beeinflußt; so ist die größte gefundene Protonenkopplungskonstante $a_{2,5,8}^H$ um 2.3 % beim 2-Isopropylphenalenyl (15f) mit 5.12 MHz größer als beim Grundkörper, während für das 1-tert.-Butylphenalenyl (7f) die kleinste Kopplungskonstante für diese Protonensorte mit $a_{2,5,8}^H$ = +4.952 MHz (-0.99 % gegenüber dem unsubstituierten Phenalenyl) ermittelt wurde.

Für die Positionen hoher Spindichte ergeben sich beim 1-tert.-Butylphenalenyl (7f) die größten Abweichungen:
$a_{3,4,6,7,9}^{H,max.}$ = -17.934 MHz (+1.44% gegenüber Phenalenyl),

$a_{3,4,6,7,9}^{H,min.}$ = -16.632 MHz (-5.9 % gegenüber Phenalenyl).

Die Kopplungskonstanten der Grundkörperprotonen für alle anderen untersuchten Phenalenyle liegen zwischen den angegebenen Werten.

Für Substituenten an einer Stelle hoher Spindichte mit β-Protonen liegen die Kopplungskonstanten zwischen +6.69 und +16.692 MHz (1-sek.-Butylphenalenyl (6f) bzw. 1-^{13}C-Methylphenalenyl (2f-^{13}C)), während für Substituenten an einer Stelle kleiner Spindichte die β-Protonenkopplungskonstanten zwischen -2.48 und -4.940 MHz liegen (2-Isopropylphenalenyl (15f) bzw. 2-Methylphenalenyl (13f)).

Für γ-Protonen wurden sowohl positive als auch negative Werte für die Kopplungskonstanten gefunden, deren Absolutbeträge zwischen $|0.80|$ und $|0.17|$ MHz liegen und damit etwas kleiner sind als die Protonenkopplungen der Phenylsubstituenten in den Phenylphenalenylen.

In zwei Fällen (1-n-Propylphenalenyl (4f) und 1-Cyclopentylphenalenyl (9f)) konnten δ-Protonenkopplungen beobachtet werden, deren Größe ~140 bis ~150 kHz beträgt.

In Abb. 34 sind die Frequenzbereiche angegeben, in denen die Signale der einzelnen Protonensorten der untersuchten substituierten Phenalenyle in den ENDOR-Spektren auftreten. Hieraus ergibt sich, daß die Größe der Kopplungskonstanten der Grundkörperprotonen des Phenalenylsystems durch die Einführung von Substituenten nur recht wenig beeinflußt wird, während die β-Protonenkopplungskonstanten über einen Bereich von etwa 10 MHz variabel sind. γ- und δ-Protonenkopplungen von längeren Alkylseitenketten sind naturgemäß recht klein und können mit ENDOR eindeutig detektiert werden, selbst wenn das dazugehörige EPR-Spektrum nur schlecht aufgelöst ist.

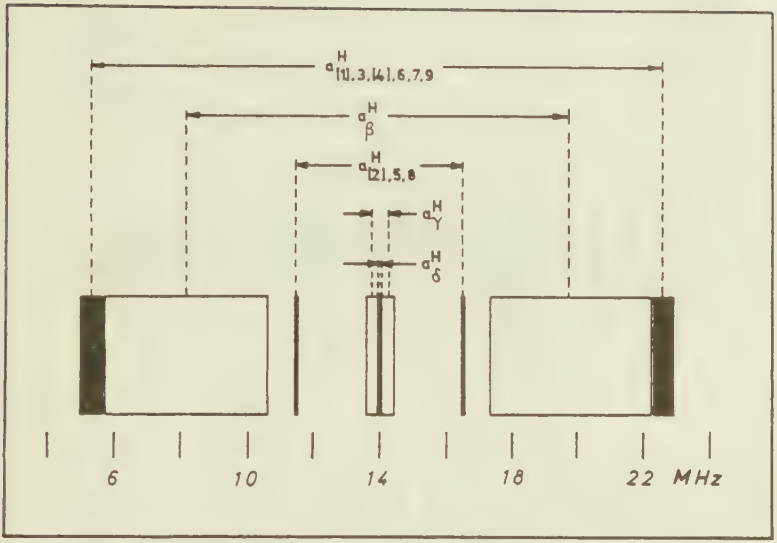


Abb. 34: Frequenzbereiche für die Signale der einzelnen Protonensorten bei substituierten Phenalenylen

Methylsubstituierte Phenalenyle

Substitution eines Protons an einer Position hoher Spindichte führt zu einer Erniedrigung der Symmetrie des entsprechenden Phenalenylradikals und demzufolge sollten die Protonen an den anderen Molekülpositionen prinzipiell nicht mehr äquivalent sein. Eine Methylgruppe in Position 1 führt jedoch nicht zu einer mit EPR/ENDOR nachweisbaren Inäquivalenz der Protonen an den Positionen kleiner Spindichte (Positionen 2, 5, 8). Abb. 35 zeigt das EPR-Spektrum des 1-Methylphenalenyls (2f) und die mit ENDOR-Kopplungskonstanten erhaltene Simulation des EPR-Spektrums von 2f. Für die Protonen an den Stellen hoher Spindichte kann aus dem ENDOR-Spektrum (vgl. Abb. 36, Frequenzbereiche 5 - 6 bzw. 22 - 23 MHz) entnommen werden,

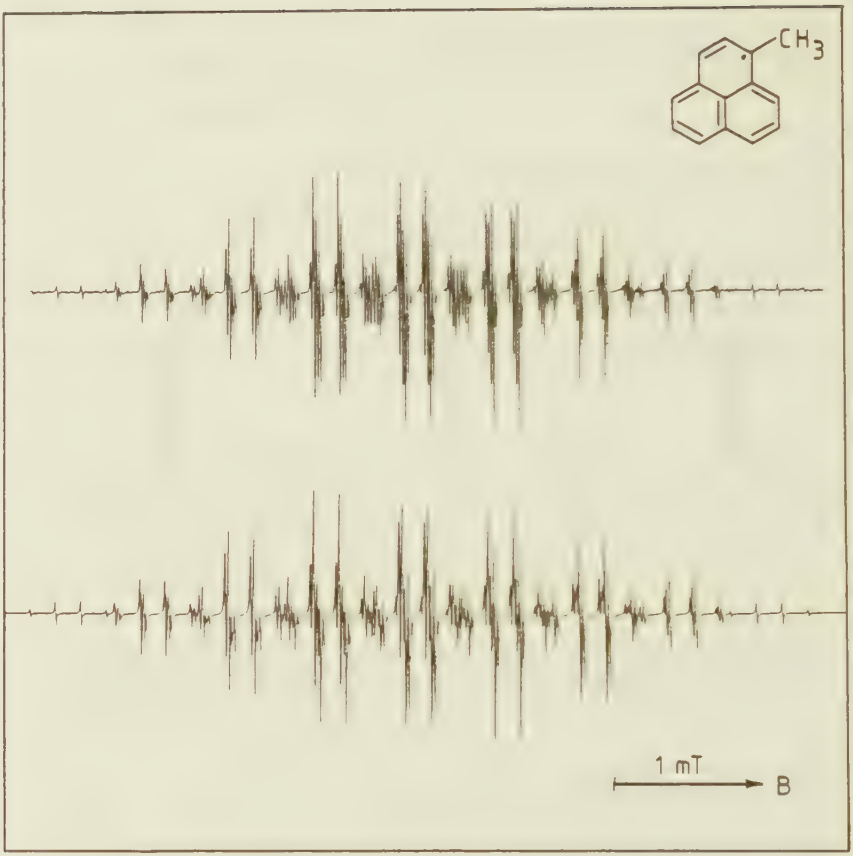


Abb. 35: oben : EPR-Spektrum des 1-Methylphenalenyls (Toluol, 240 K)
unten: Simulation

daß die Stellen hoher Spindichte nicht mehr äquivalent sind. Ferner ergibt sich aus den GENERAL-TRIPLE-Experimenten (s. Abb. 40 für die ^{13}C-markierte Verbindung 2f-^{13}C) das entgegengesetzte Vorzeichen - aber die gleiche Größenordnung - für die β-Protonenkopplungskonstante $a_\beta^{CH_3}$.

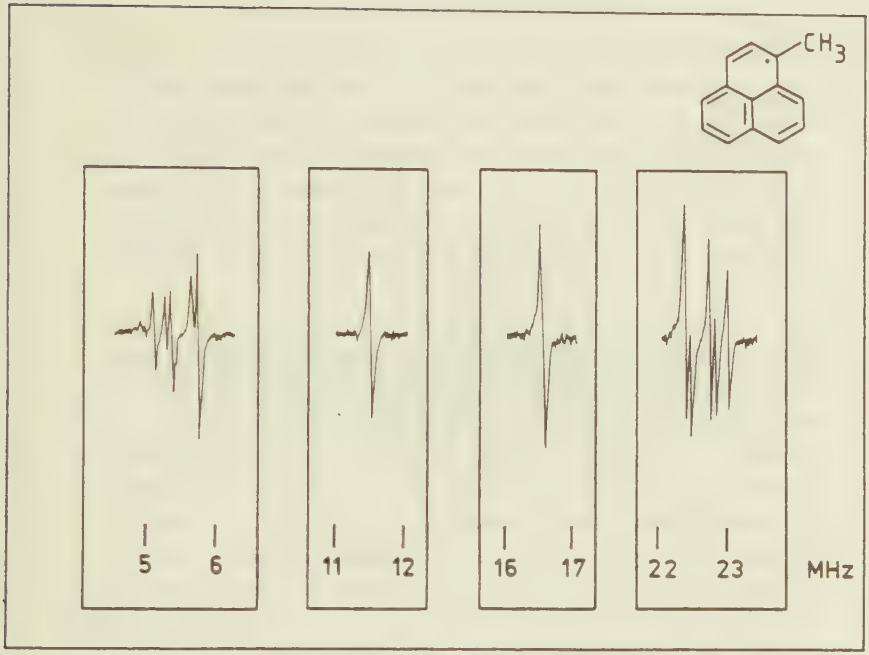


Abb. 36: ENDOR-Spektrum des 1-Methylphenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G33, 290 K)

Beim 1-^{13}C-Methylphenalenyl (2f-^{13}C) kann zunächst im EPR-Spektrum gegenüber dem nicht isotopenmarkierten 1-Methylphenalenyl (2f) eine Verdopplung der Linienzahl bzw. der Liniengruppen im Abstand der ^{13}C-Kopplungskonstante beobachtet werden. Die Abb. 37 und 38 zeigen die EPR-Spektren und deren mit ENDOR-Daten gewonnenen Simulationen (jeweils im unteren Teil der Abb.) des isotopenmarkierten 1-^{13}C-Methylphenalenyls (2f-^{13}C) und des 1-Methyl-d_3-phenalenyls (2f-d_3). Aufgrund des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses von Deuterium wird eine Verkleinerung der entsprechenden β-Kopplungskonstante beim Austausch von $-CH_3$ gegen $-CD_3$ beobachtet. Das Verhältnis der beiden ent-

sprechenden Kopplungen sollte durch den Quotienten der beiden gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Kerne γ_H/γ_D = 6.514 repräsentiert werden. Dieses Verhältnis wird experimentell auch etwa gefunden, es beträgt a_H/a_D= 6.642 /16/; für die α-Protonen des Grundkörpers wurde für die 1-Position dieses Verhältnis ebenfalls zu 6.642 bestimmt, während es für die 2-Position 6.667 beträgt /17/.

Abb. 39 zeigt die ENDOR-Spektren von 1-^{13}C-Methylphenalenyl (2f-^{13}C) und 1-Methyl-d_3-phenalenyl (2f-d_3). Neben der Äquivalenz der Protonen an den Positionen kleiner Spindichte und der Inäquivalenz der Protonen hoher Spindichte (Positionen 3, 4, 6, 7, 9) sind beim ^{13}C-markierten 1-Methylphenalenyl (2f-^{13}C) die hochfrequente ^{13}C-ENDOR-Linie bei 8.843 MHz und beim 1-Methyl-d_3-phenalenyl (2f-d_3) die hochfrequente Deuterium-ENDOR-Linie bei 3.407 MHz zu erkennen. Abb. 40 zeigt die beiden GENERAL-TRIPLE-Spektren des 1-^{13}C-Methylphenalenyls (2f-^{13}C), aus denen das negative Vorzeichen der ^{13}C-Kopplung eindeutig hervorgeht.

Ähnliche Verhältnisse für die Protonen liegen bei den Phenalenylen 13f, 17f und 18f vor, bei denen sich eine Methylgruppe in Position 2 befindet. Bei diesen Phenalenylen ist eine Inäquivalenz der Protonen an der Stelle kleiner Spindichte ebenfalls nicht nachweisbar, vgl. Tab. 1.

Für den Fall des 2-Methylphenalenyls (13f) ist die Äquivalenz der Protonen an der Stelle hoher Spindichte gegeben, während beim 1,2- und 2,4-Dimethylphenalenyl (18f und 17f) die Methylgruppe in der Position hoher Spindichte das Auftreten mehrerer Kopplungskonstanten für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte verursacht (vgl. Tab. 1).

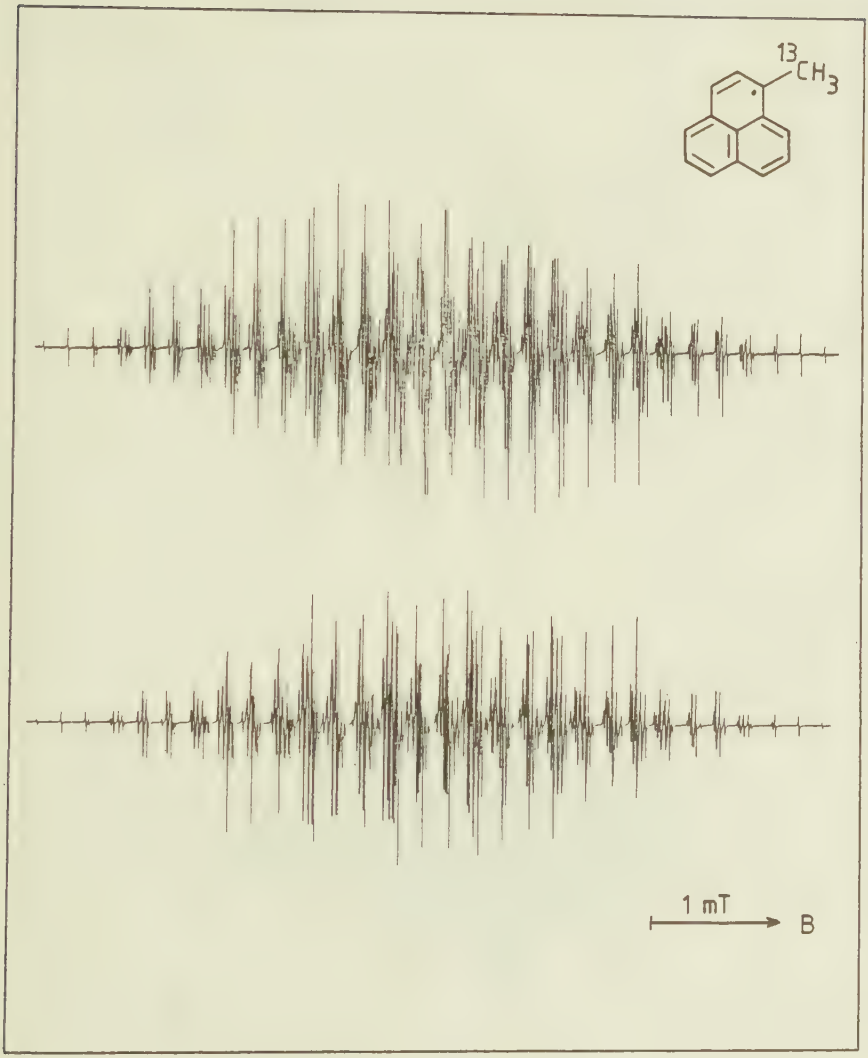


Abb. 37: oben : EPR-Spektrum des 1-^{13}C-Methylphenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G08, 300 K)
unten: Simulation

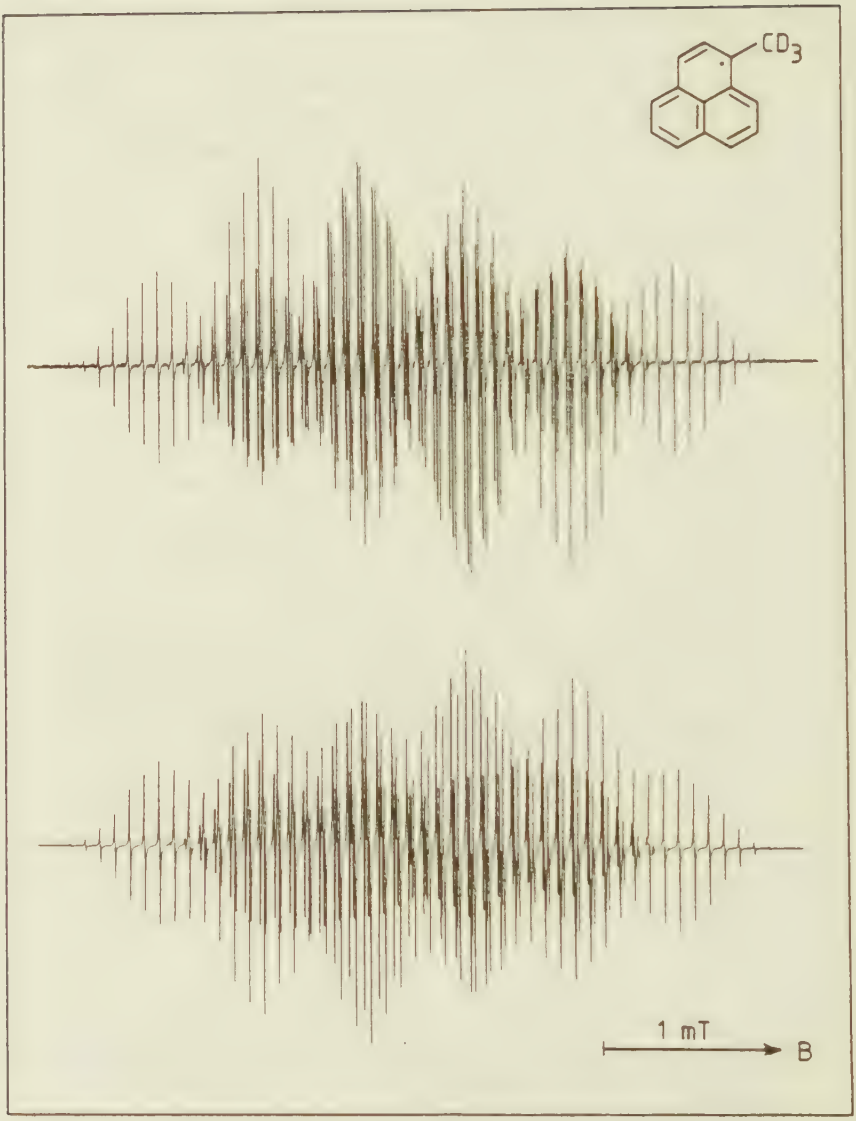


Abb. 38: oben : EPR-Spektrum des 1-Methyl-d_3-phenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 320 K)
unten: Simulation

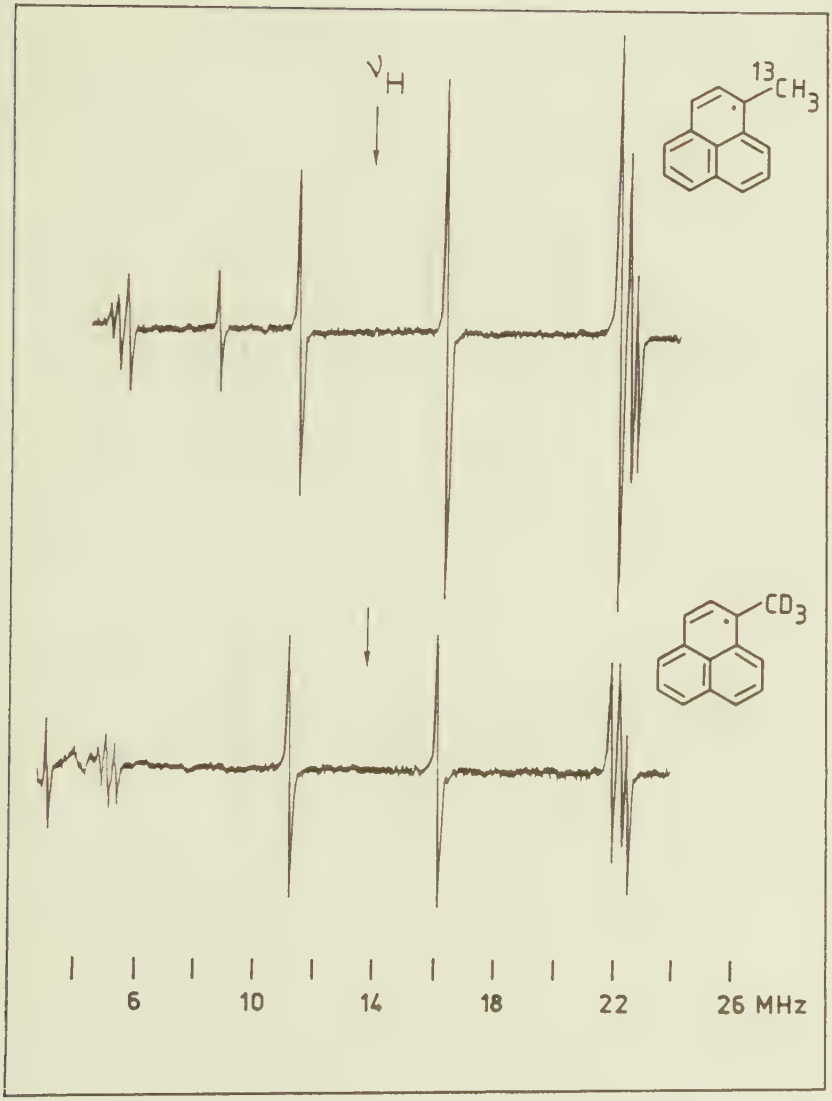


Abb. 39: oben :ENDOR-Spektrum des 1-^{13}C-Methylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 290 K)
unten:ENDOR-Spektrum des 1-Methyl-d_3-phenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 290 K)

Abb. 40: GENERAL-TRIPLE-Spektren des 1-^{13}C-Methyl-phenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 270 K)

Abb. 41 zeigt das EPR-Spektrum des 2-Methylphenalenyls (13f), sowie die mit den ENDOR-Kopplungskonstanten erhaltene Simulation des EPR-Spektrums. Es fällt zunächst der besonders einfache Habitus des EPR-Spektrums auf; in der Tat läßt es sich interpretieren, wenn nur zwei Sätze von Protonen angenommen werden: sechs Protonen mit einer Kopplungskonstante entsprechend der großen Kopplung beim Phenalenyl (1f) von etwa 17.7 MHz und fünf Protonen mit einer Kopplungskonstante von etwa 5.0 MHz entsprechend der kleinen Kopplung beim Phenalenyl (1f). Das dazugehörige ENDOR-Spektrum (vgl. Abb. 42, oben) weist zudem eine starke Ähnlichkeit zu dem ENDOR-Spektrum des unsubstituierten Phenalenyls (1f) - vgl. Abb. 6.1 - auf. Aus den TRIPLE-Spektren (Abb. 42, unten) geht hervor, daß scheinbar das Linienpaar für die kleinere Kopplungskonstante von dem TRIPLE-Experiment unbeeinflußt bleibt.

Eine genaue Betrachtung dieser Linien ergibt jedoch, daß sich deren Lage mit der Wahl der Pumpfrequenz geringfügig ändert, woraus zu schließen ist, daß hier jeweils zwei Linien zufällig zusammenfallen und daß die entsprechenden Kopplungskonstanten ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen. Aus der Art der Verschiebung kann weiterhin geschlossen werden, daß die etwas größere Kopplung ein positives und die kleinere Kopplung ein negatives Vorzeichen besitzt. Die gefundenen Kopplungskonstanten für das 2-Methylphenalenyl (13f) sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Aus den Abb. 43 und 45 sind die EPR-Spektren und die aus ENDOR-Messungen erhaltenen Simulationen der Spektren (jeweils unterer Teil der Abb.) des 1,2-Dimethylphenalenyls (18f) und des 2,4-Dimethylphenalenyls (17f) zu entnehmen. Es ergibt sich für diese beiden Spezies grundsätzlich ein ähnlicher Spektrenhabitus, nur erscheint das EPR-Spektrum des 2,4-Dimethylphenalenyls (17f) linienreicher und daher "besser aufgelöst".

Ein Vergleich der entsprechenden ENDOR- und GENERAL-TRIPLE-

Abb. 41: oben : EPR-Spektrum des 2-Methylphenalenyl (Toluol, 300 K)
unten: Simulation

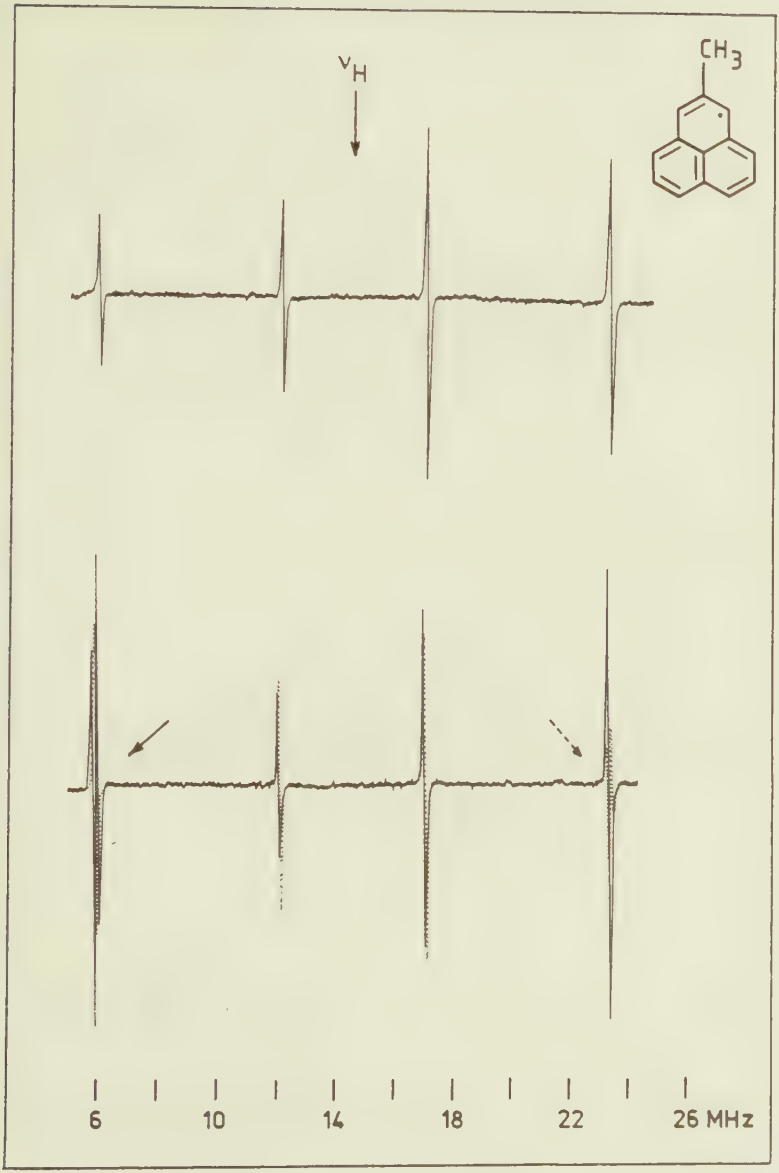


Abb. 42: oben : ENDOR-Spektrum des 2-Methylphenalenyl (Toluol, 250 K)
unten: GENERAL-TRIPLE-Spektren (Toluol, 250 K)

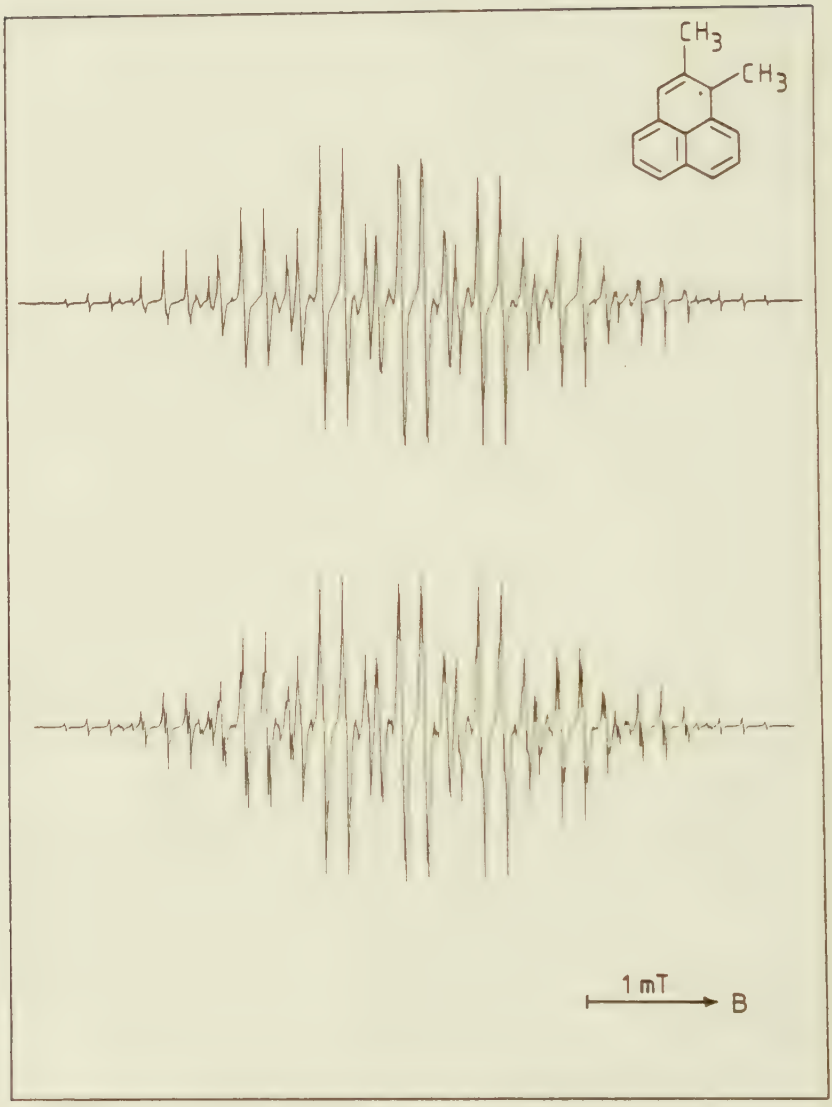


Abb. 43: oben : EPR-Spektrum des 1,2-Dimethylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 300 K)
unten: Simulation

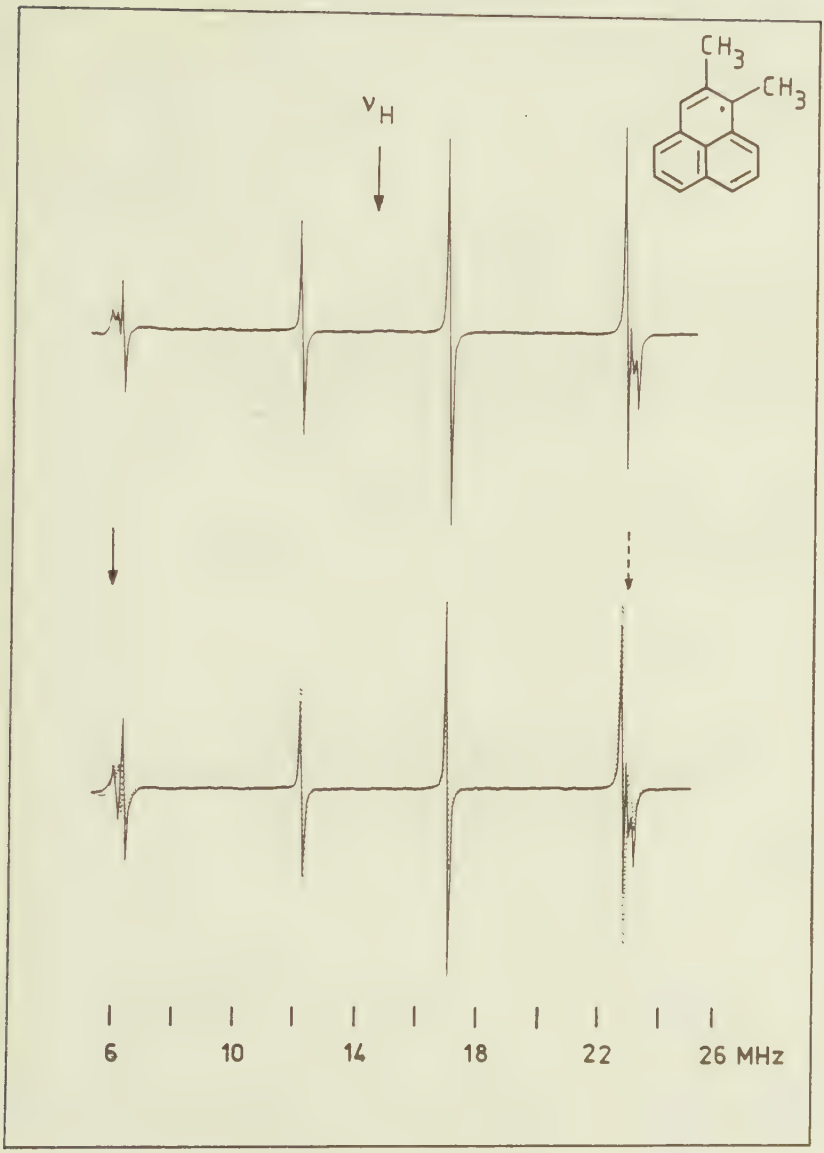


Abb. 44: oben : ENDOR-Spektrum des 1,2-Dimethylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL-TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

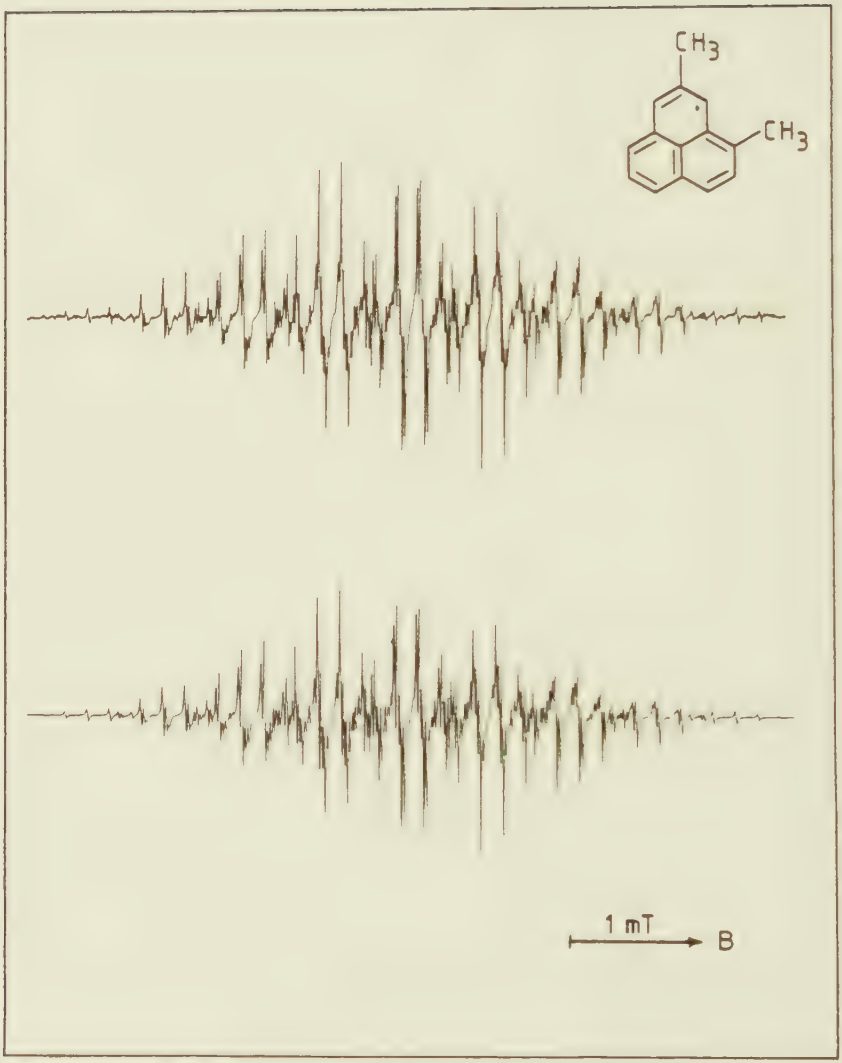


Abb. 45: oben : EPR-Spektrum des 2,4-Dimethylphenalenyl (Toluol, 290 K)
unten: Simulation

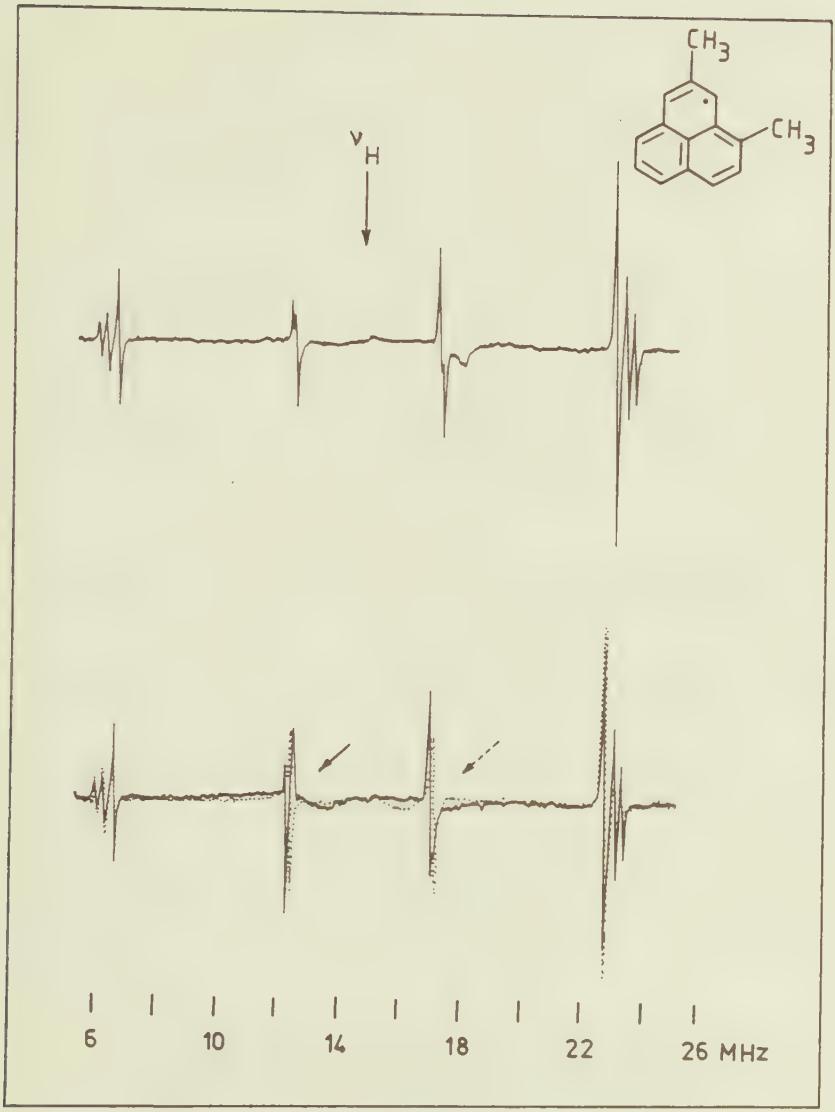


Abb. 46: oben : ENDOR-Spektrum des 2,4-Dimethylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

Phenalenyl	$a^{H}_{[2],5,8}$ [MHz]	$a^{H}_{[1],3,[4],6,7,9}$ [MHz]	a^{C}/a^{D} [MHz]	$a^{CH_3}_{\beta}$ [MHz]
1f	+5.07 (3H)	-17.68 (6H)	——	——
1f-^{13}C	+5.08 (3H)	-17.67 (6H)	+26.98 (^{13}C)	——
2f	+5.027 (3H)	-16.819 (1H) -17.381 (1H) -17.553 (2H) -17.906 (1H)	——	+16.661 (3H)
2f-^{13}C	+5.014 (3H)	-17.381 (1H) -17.541 (3H) -17.906 (1H)	-10.636(^{13}C)	+16.672 (3H)
2f-d_3	+4.999 (3H)	-16.803 (1H) -17.407 (1H) -17.558 (2H) -17.925 (1H)	+2.510 (3D)	——
13f	+5.011 (2H)	-17.560 (6H)	——	-4.940 (3H)
17f	+5.02 (2H)	-16.61 (1H) -17.31 (2H) -17.40 (1H) -17.85 (1H)	——	-4.80 (3H) +16.61 (3H)
18f	+4.94 (2H)	-16.89 (1H) -17.21 (1H) -17.58 (3H)	——	-4.94 (3H) +16.89 (3H)

Tab. 1: Vergleich der Kopplungskonstanten der methylsubstituierten Phenalenyle mit denen des Grundkörpers. Die für die Simulation der EPR-Spektren angenommene Anzahl der Kerne ist in Klammern angegeben.

Spektren (s. Abb. 44 und 46) ergibt für das 1,2-Dimethylphenalenyl (18f), daß hier nur drei Kopplungskonstanten für die Grundkörperprotonen an den Stellen hoher Spindichte gefunden werden, während beim 2,4-Dimethylphenalenyl (17f) vier Kopplungskonstanten für diese Protonensorte ermittelt werden (vgl. Tab. 1). Außerdem konnte beim 1,2-Dimethylphenalenyl (18f) innerhalb der ENDOR-Linienbreite kein Unterschied in der Größe der Kopplungskonstanten der Methylprotonen in Position 2 und der Grundkörperprotonen in den Positionen 5 und 8 festgestellt werden (s. Tab. 1). Die Ergebnisse der EPR/ENDOR und TRIPLE-Messungen an den verschiedenen methylsubstituierten Phenalenylen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Phenalenyle mit längerer oder verzweigter Alkylseitenkette

Durch die Einführung eines Ethyl- bzw. Isopropylrestes in die 1- oder 2-Position des Phenalenyls wird die Äquivalenz der Grundkörperprotonen an den Positionen kleiner Spindichte nicht aufgehoben. Die Abb. 47 und 48 zeigen die EPR-Spektren des 1-Ethylphenalenyls (3f) und des 1-Isopropylphenalenyls (5f) und deren Simulationen, die mit Kopplungskonstanten aus ENDOR-Messungen erhalten wurden. Während beim EPR-Spektrum des 1-Ethylphenalenyls (3f) die kleinste nachweisbare Kopplungskonstante die der Grundkörperprotonen 2, 5 und 8 darstellt, weist das EPR-Spektrum des 1-Isopropylphenalenyls (5f) noch eine kleinere Kopplungskonstante auf, die von den sechs äquivalenten γ-Protonen des Isopropylrestes herrührt (vgl. Abb. 48). Dies geht auch aus den beiden ENDOR-Spektren hervor (vgl. Abb. 49), die neben der Äquivalenz der Protonen 2, 5 und 8 und der Inäquivalenz der Protonen 3, 4, 6, 7 und 9 des Grundkörpers zeigen, daß die Größe der β-Protonenkopplungskonstante von etwa 12 MHz beim 1-Ethylphenalenyl (3f) auf etwa 8.4 MHz beim 1-Isopropylphenalenyl (5f) abnimmt.

Abb.47: oben : EPR-Spektrum des 1-Ethylphenalenyl
(Toluol, 240 K)
unten: Simulation

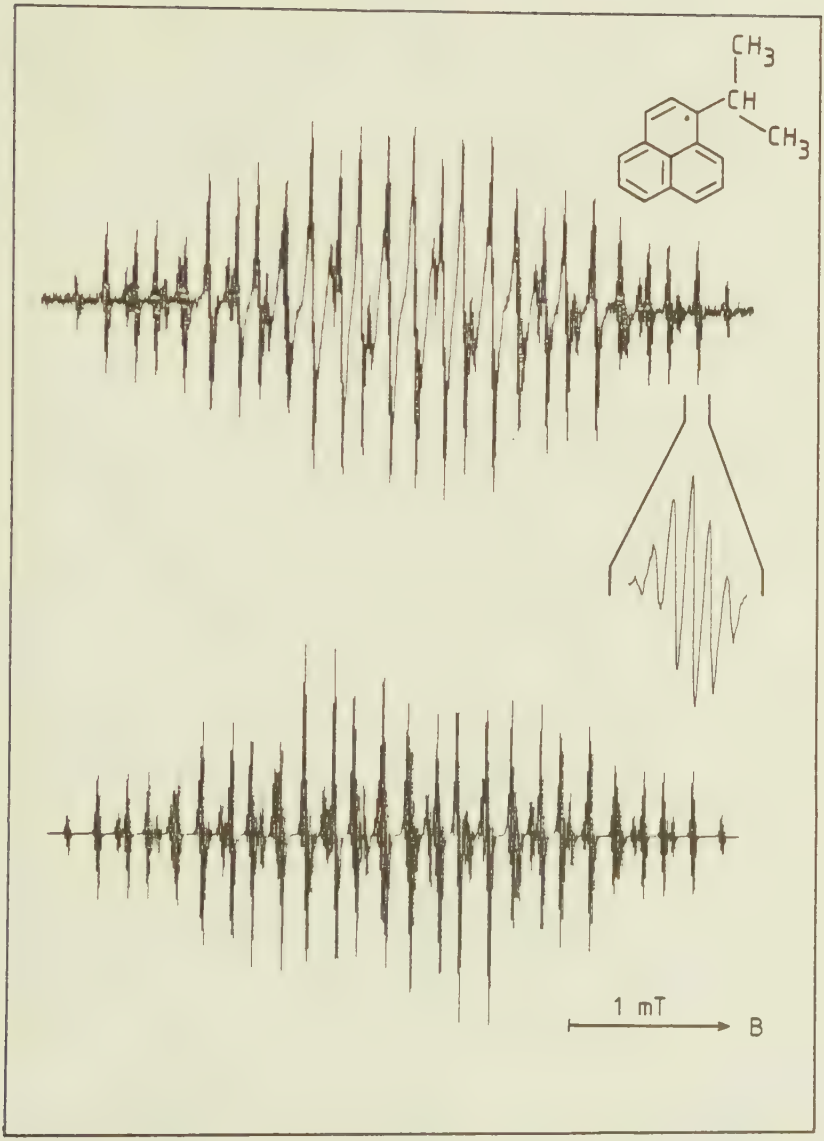


Abb. 48: oben : EPR-Spektrum des 1-Isopropylphenalenyl (Toluol, 260 K)
unten: Simulation

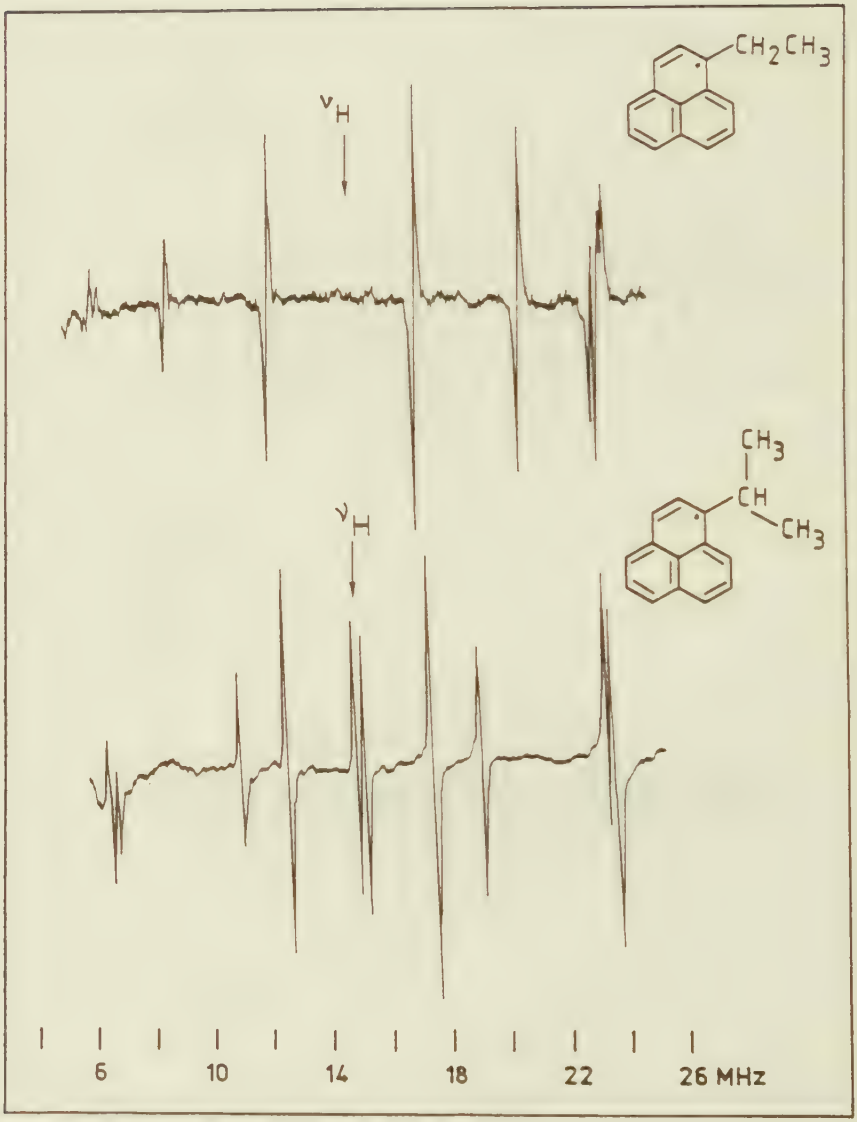


Abb. 49: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Ethylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: ENDOR-Spektrum des 1-Isopropylphen-
alenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

Ein den γ-Protonen des 1-Isopropylphenalenyls (5f) entsprechendes Linienpaar in der Nähe der freien Kernfrequenz tritt im ENDOR-Spektrum des 1-Ethylphenalenyl (3f) nicht auf. Auch ist die EPR-Linienbreite beim 1-Ethylphenalenyl mit 12 μT vergleichbar mit der Linienbreite beim 1-Methylphenalenyl (2f, vgl. Abb. 35), so daß in diesem Fall γ-Protonen nicht detektiert werden können. Die ermittelten Kopplungskonstanten und die durch TRIPLE-Messungen gewonnenen Vorzeichen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Befindet sich eine Ethyl- bzw. Isopropylgruppe in der 2-Position des Phenalenyls, resultieren relativ einfache EPR-Spektren, wie die Abb. 50 und 52 zeigen. Aus den beiden ENDOR-Spektren (vgl. Abb. 51 und 53) geht hervor, daß sowohl beim 2-Ethylphenalenyl (14f) als auch beim 2-Isopropylphenalenyl (15f) nicht nur die beiden Protonen 5 und 8 des Grundkörpers äquivalent sind, sondern auch die sechs Protonen an den Positionen hoher Spindichte nur eine Kopplungskonstante aufweisen. Dieses Verhalten der Grundkörperprotonen wurde beim 2-Methylphenalenyl (13f) ebenfalls beobachtet. Für beide Spezies konnten β- und γ-Kopplungskonstanten bestimmt werden:

Während beim 2-Methylphenalenyl (13f) die β-Protonenkopplungskonstante praktisch denselben Wert (-4.940 MHz) - aber umgekehrtes Vorzeichen wie das der Protonen 5 und 8 des Grundkörpers (+5.011 MHz) - aufweist, betragen diese Kopplungen beim 2-Ethylphenalenyl (14f) -3.85 MHz und beim 2-Isopropylphenalenyl (15f) -2.48 MHz.

Die γ-Protonenkopplungskonstante beim 2-Ethylphenalenyl (14f) ist mit +0.30 MHz doppelt so groß wie beim 2-Isopropylphenalenyl (15f) mit 0.15 MHz. Die Kopplungskonstanten sowie die mit GENERAL TRIPLE-Messungen ermittelten Vorzeichen der beiden Ethyl- und der beiden Isopropylphenalenyle sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Abb. 50: oben : EPR-Spektrum des 2-Ethylphenalenyl (Toluol, 250 K)
unten: Simulation

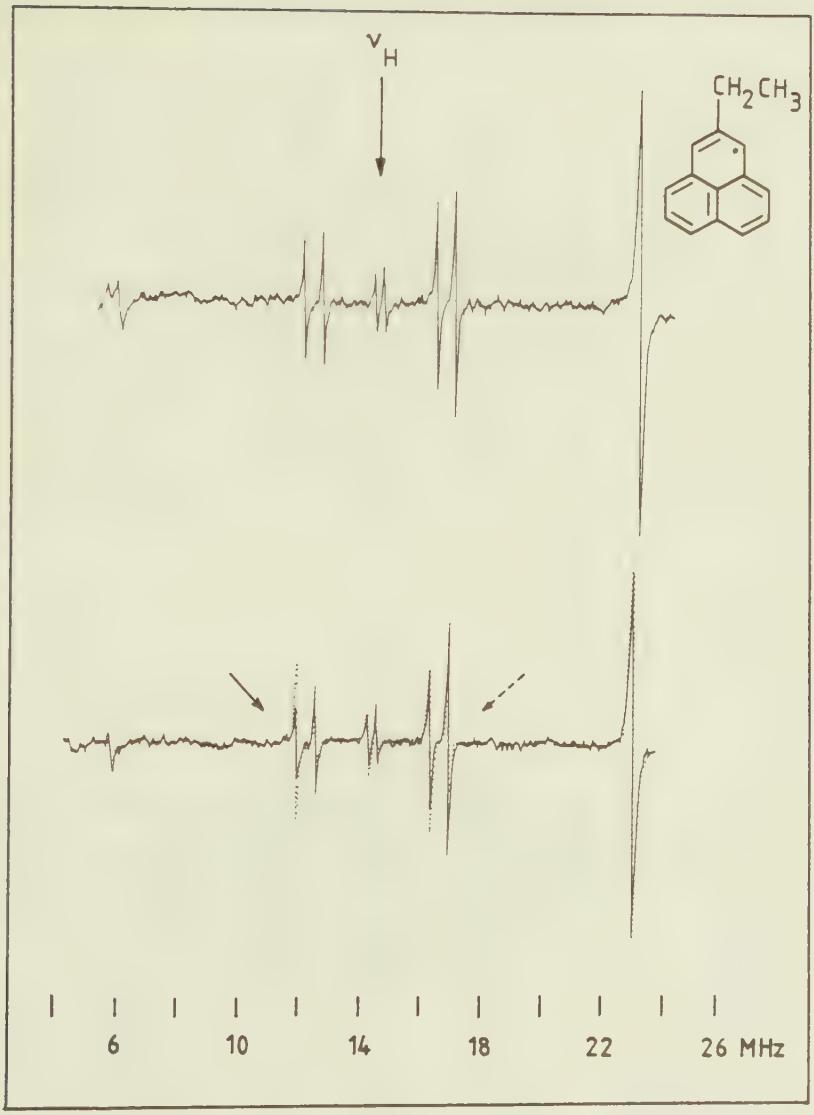


Abb. 51: oben : ENDOR-Spektrum des 2-Ethylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 320 K)
unten: GENERAL-TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 320 K)

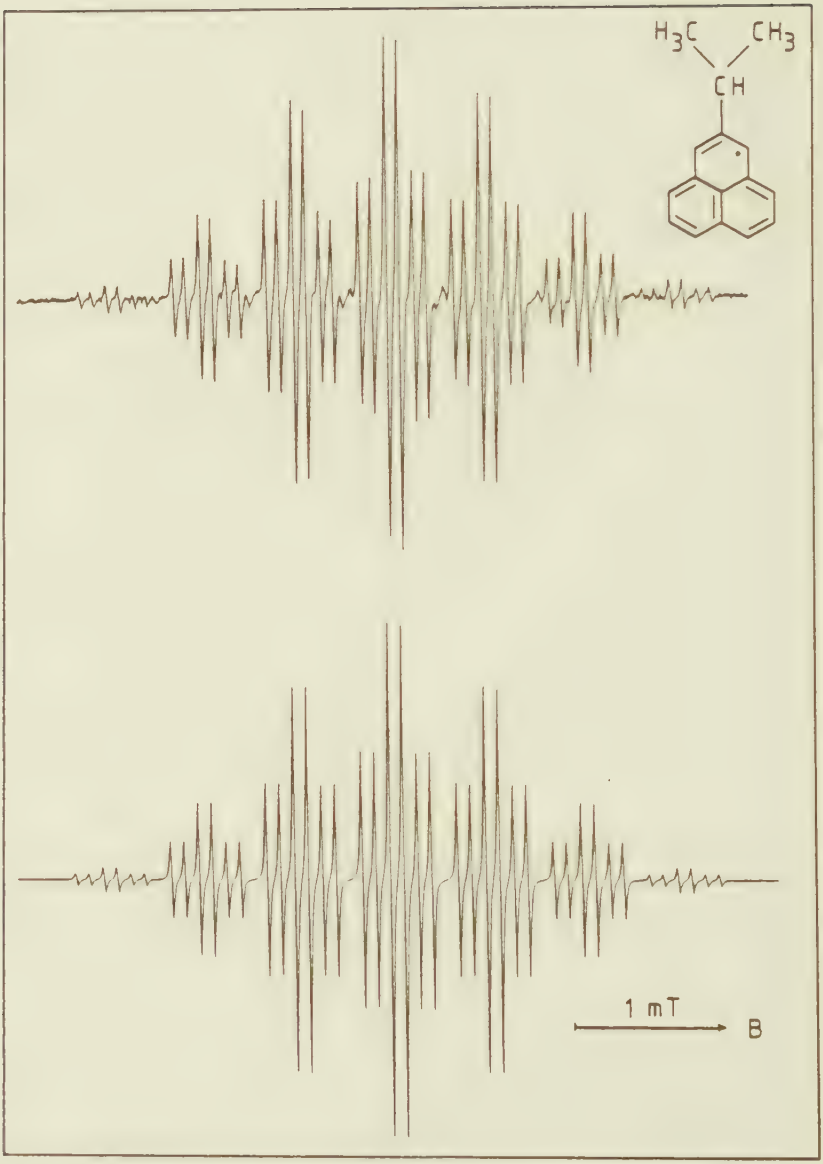


Abb. 52: oben : EPR-Spektrum des 2-Isopropylphenalenyl (Toluol, 270 K)

unten: Simulation

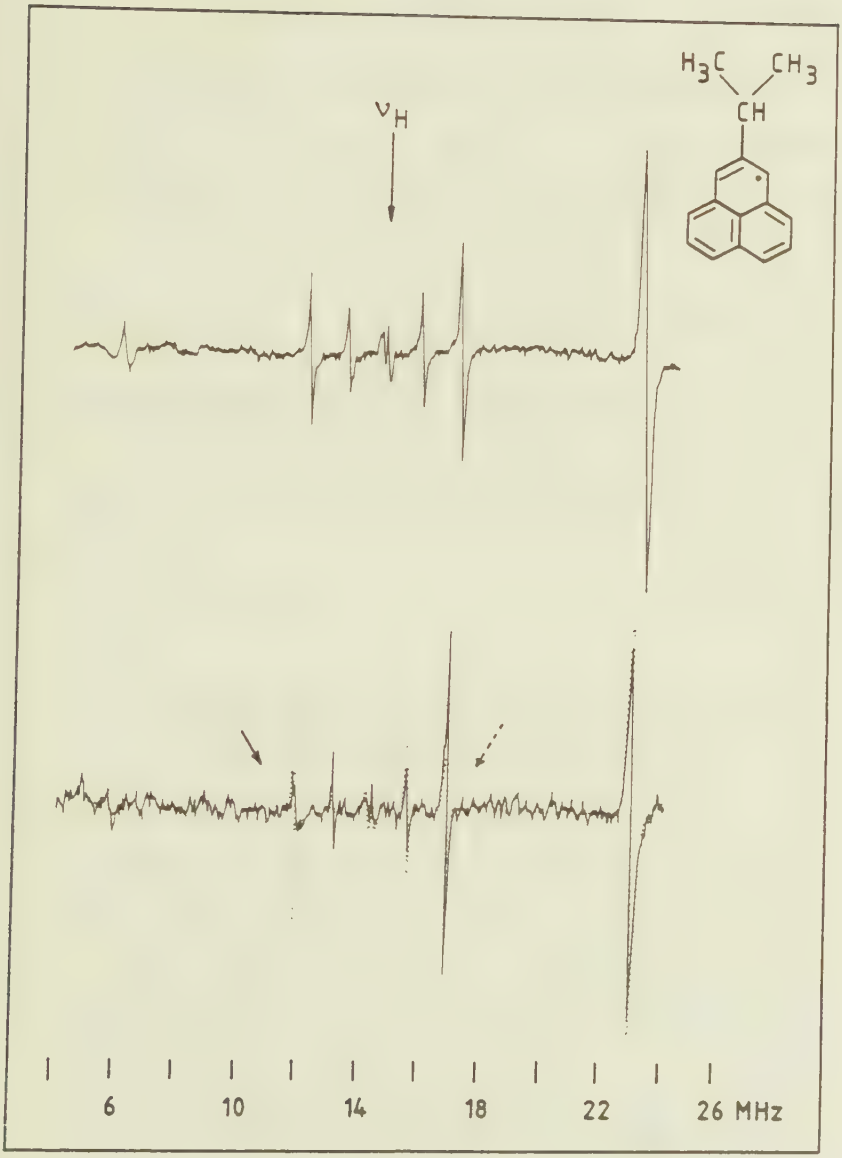


Abb. 53: oben : ENDOR-Spektrum des 2-Isopropylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 330 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G33, 330 K)

Phenalenyl	$a^{H}_{[2],5,8}$ [MHz]	$a^{H}_{[1],3,4,6,7,9}$ [MHz]	a^{H}_{β} [MHz]	a^{H}_{γ} [MHz]
3f	+5.049 (3H)	-16.921 (1H) -17.359 (1H) -17.500 (2H) -17.711 (1H)	+12.047 (2H)	——
5f	+5.00 (3H)	-17.03 (1H) -17.44 (2H) -17.49 (1H) -17.612 (1H)	+8.38 (1H)	+0.31 (6H)
14f	+5.10 (2H)	-17.58 (6H)	+3.85 (2H)	+0.30 (3H)
15f	+5.12 (2H)	-17.58 (6H)	+2.48 (1H)	+0.15 (6H)

Tab. 2: Kopplungsparameter der isomeren Ethyl- und Isopropylphenalenyle. Die für die Simulation der EPR-Spektren angenommene Anzahl der Kerne ist in Klammern angegeben.

Beim 1-n-Propylphenalenyl (4f) und beim 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) sind die EPR-Spektren durch das Auftreten von kleinen γ- bzw. δ-Protonenkopplungen - deren Größe im Bereich der EPR-Linienbreiten liegt - nur schlecht aufgelöst (vgl. Abb. 54 und 56). Die entsprechenden ENDOR-Spektren - s. Abb. 55, 57 und 58 - zeigen, daß durch die Substitution der 1-Position die Äquivalenz der Grundkörperprotonen 2, 5 und 8 nicht beeinflußt wird, während für die Positionen hoher Spindichte jeweils drei Kopplungskonstanten ermittelt werden. Für das 1-n-Propylphenalenyl (4f) konnte die γ-Protonenkopplungskonstante zu $a^{CH_2}_{\gamma}$ = -0.495 MHz bestimmt

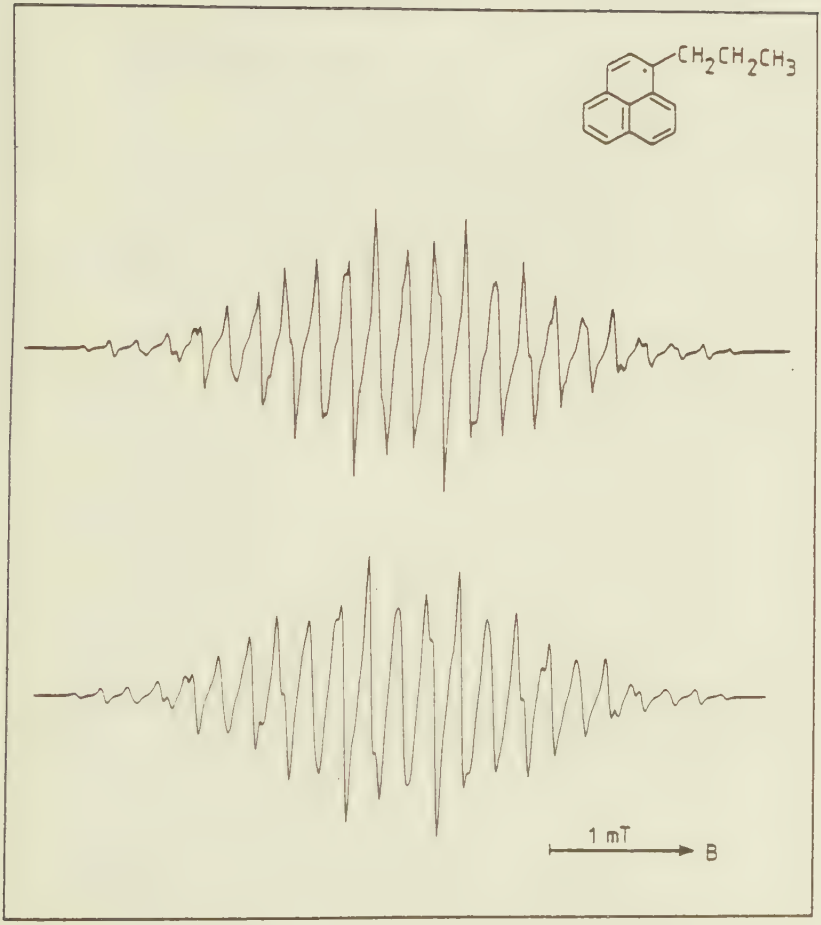


Abb. 54: oben : EPR-Spektrum des 1-n-Propylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 340 K)
unten: Simulation

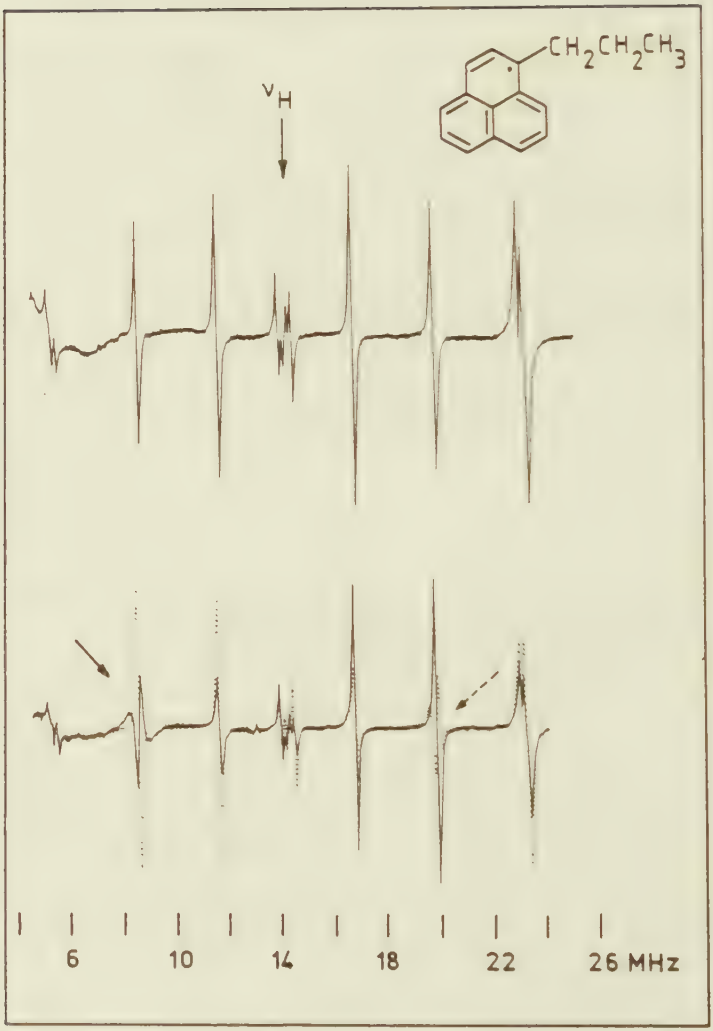


Abb. 55: oben : ENDOR-Spektrum des 1-n-Propylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 280 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 280 K)

Abb. 56: oben : EPR-Spektrum des 1-sec.-Butylphenalenyl (Toluol, 290 K)
unten: Simulation

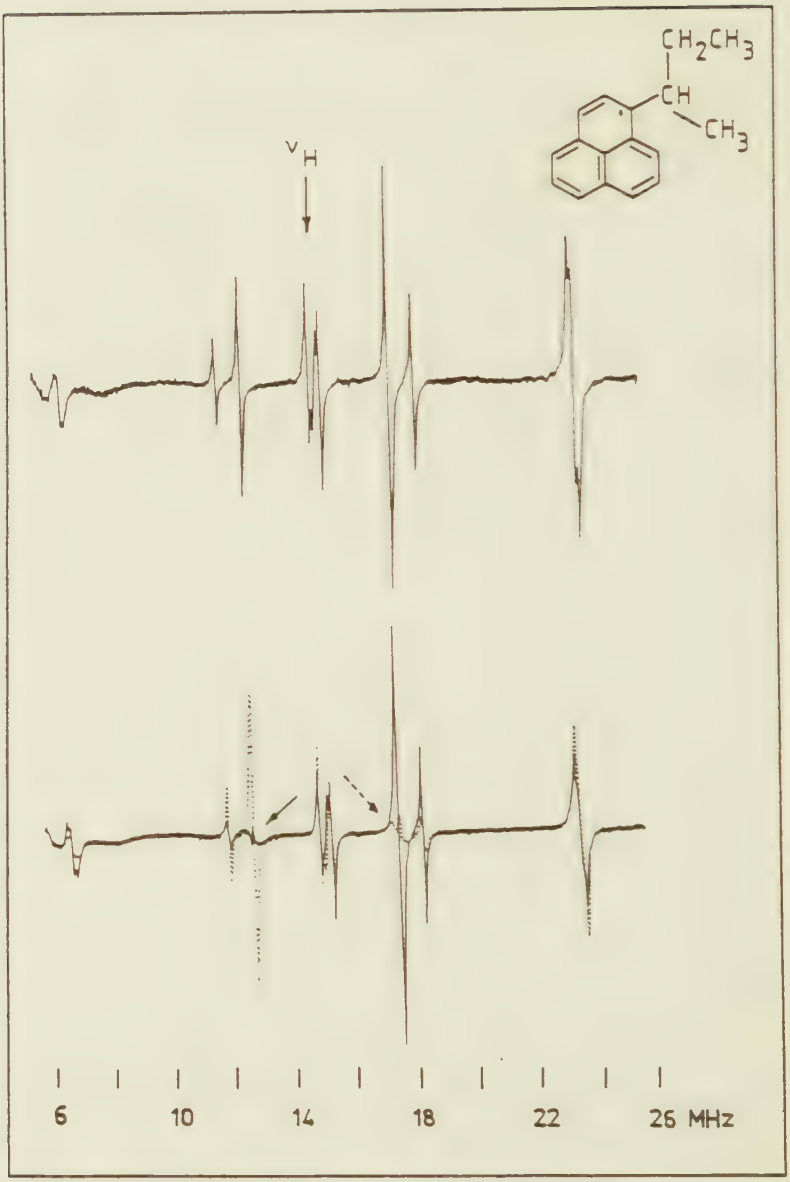


Abb. 57: oben : ENDOR-Spektrum des 1-sec.-Butylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

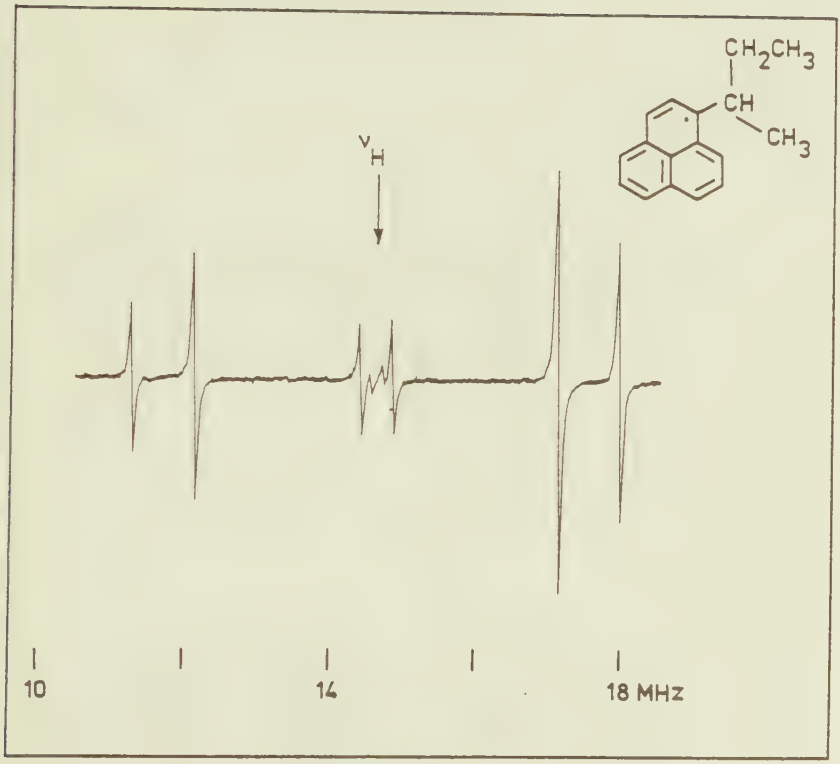


Abb. 58: ENDOR-Teilspektrum des 1-sec.-Butylphenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

werden, und mit entgegengesetztem Vorzeichen beträgt die δ-Protonenkopplungskonstante $a_{\delta}^{CH_3}$ = +0.147 MHz (vgl. Abb. 55, unten). Beim 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) dagegen sind die beiden auftretenden kleinen Kopplungskonstanten γ-Protonen zuzuschreiben, da sie - wie aus den GENERAL TRIPLE-Spektren zu entnehmen ist - gleiches Vorzeichen besitzen.

Während beim 1-n-Propylphenalenyl (4f) die γ-Protonenkopplungskonstante negatives Vorzeichen besitzt, sind die γ-Protonenkopplungskonstanten des 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) positiv, woraus auf einen unterschiedlichen Spindichtetransfermechanismus in die Alkylseitenkette zu schließen ist (vgl. Abschnitt 5.1). Während die größere γ-Protonenkopplung mit $a_{\gamma}^{CH_3}$ = +0.44 MHz vom Absolutbetrag vergleichbar mit der γ-Protonenkopplung des 1-n-Propylphenalenyl (4f) ist, ist die zweite γ-Protonenkopplung des 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) mit $a_{\gamma}^{CH_2}$ = +0.17 MHz wesentlich kleiner.

Die ermittelten Kopplungskonstanten für alle Protonensorten dieser beiden Spezies einschließlich der Vorzeichen sind in der Tab. 3 zusammengefaßt.

Die Einführung eines tert.-Butylrestes in die 1-Position des Phenalenyls bewirkt nicht nur die Inäquivalenz der Positionen hoher Spindichte und damit das Auftreten verschiedener Kopplungskonstanten für diese Protonensorte, sondern es werden auch die Positionen kleiner Spindichte inäquivalent. Das EPR-Spektrum des 1-tert.-Butylphenalenyls (7f) ist in Abb. 59 wiedergegeben und zeigt, daß hier die kleinsten Kopplungskonstanten die der Protonen an den Positionen 2, 5 und 8 sind, so daß hier die Protonen des tert.-Butylrestes nicht zur HFS des EPR-Spektrums beitragen. Abb. 60 zeigt das Tieffeld-Teilspektrum des 1-tert.-Butylphenalenyls (7f) und die entsprechende Simulation. Hieraus ist die leichte Inäquivalenz der Pro-

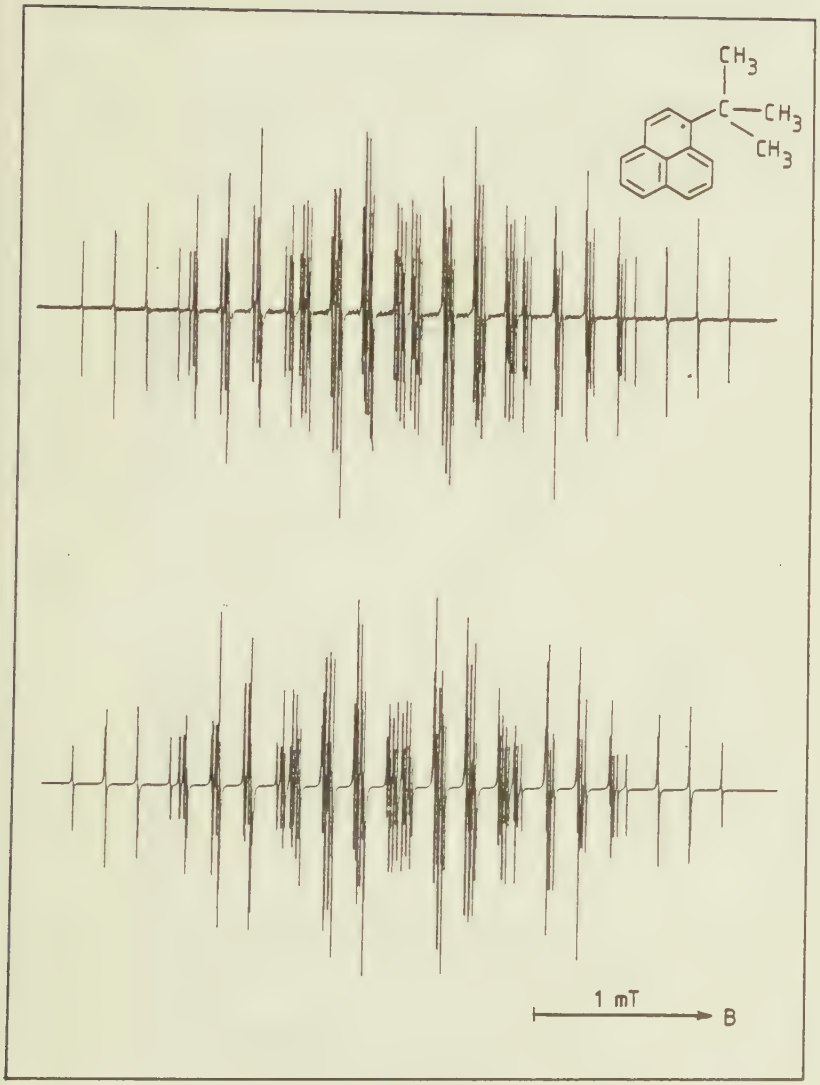


Abb. 59: oben : EPR-Spektrum des 1-tert.-Butylphenalenyl (Toluol, 260 K)
unten: Simulation

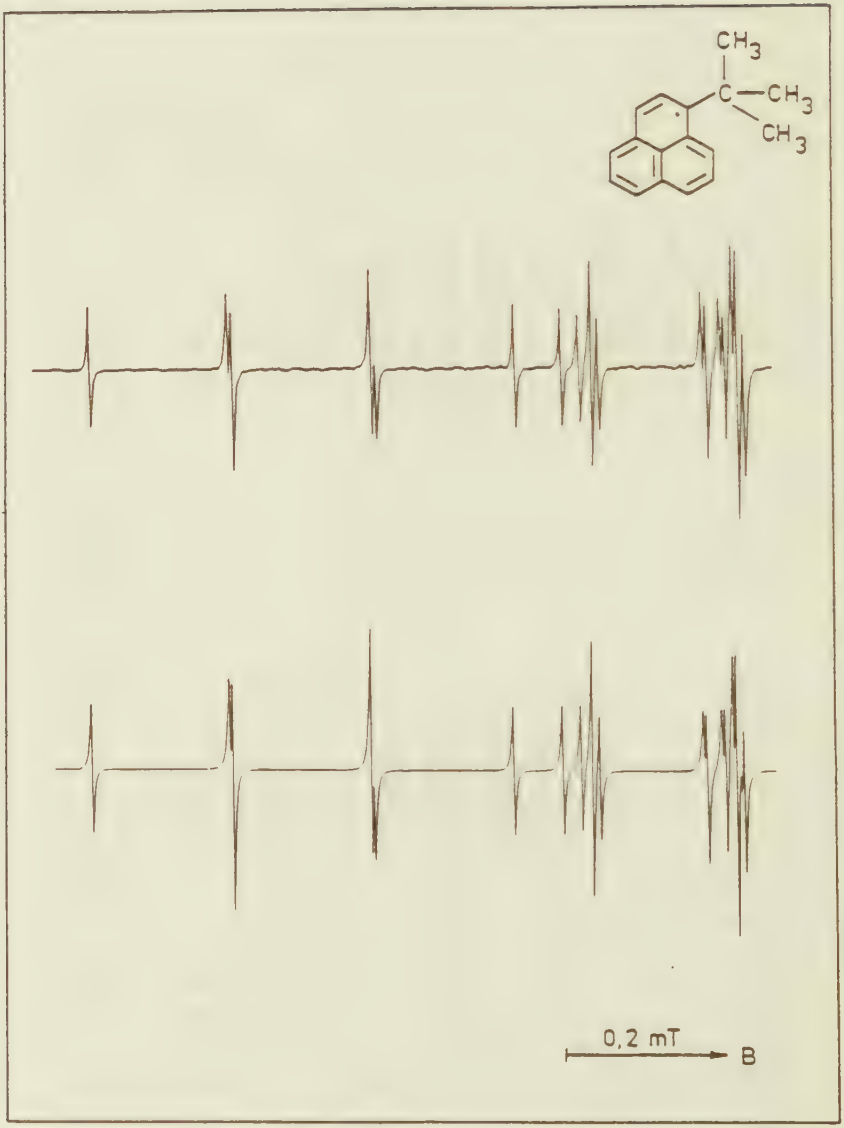


Abb. 60: oben : EPR-Teilspektrum des 1-tert.-Butyl-phenalenyl (Toluol, 260 K)
unten: Simulation

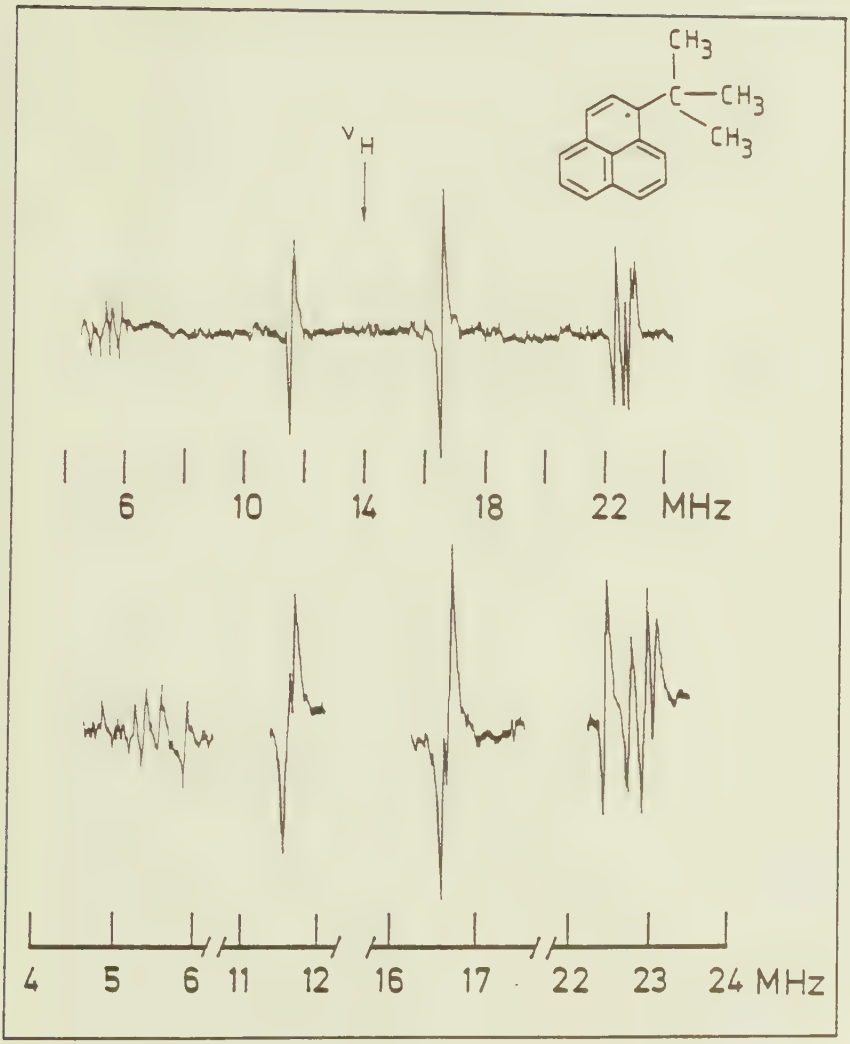


Abb. 61: oben : ENDOR-Spektrum des 1-tert.-Butylphenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: ENDOR-Signalgruppen unter hochauflösenden Bedingungen

tonen 2, 5 und 8 zu erkennen, da am Anfang des Spektrums kein Quartett für die drei Protonen auftritt, sondern zwei Tripletts beobachtet werden. Das ENDOR-Spektrum bestätigt die Inäquivalenz dieser Protonen (vgl. Abb. 61, unten, Frequenzbereiche 11-12 und 16-17 MHz) und zeigt weiterhin, daß vier Kopplungskonstanten für die Protonen an den Positionen 3, 4, 6, 7 und 9 des Grundkörpers gefunden werden. Ein für γ-Protonen typisches Linienpaar in der Nähe der freien Kernfrequenz kann aus dem ENDOR-Spektrum nicht entnommen werden. Die Werte der Kopplungsparameter sind in Tab. 3 aufgeführt.

Das EPR-Spektrum des 1-Benzylphenalenyls (11f) hat in seinem Habitus starke Ähnlichkeit mit dem EPR-Spektrum des 1-Ethylphenalenyl (3f, vgl. Abb. 62 und 47). Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, daß hier zwei Spezies vorliegen, die sich strukturell sehr ähnlich sind, da beide über das Strukturelement Phenalenyl-CH_2-X (mit X = CH_3 bzw. X = phenyl) verfügen und wenn angenommen wird, daß der Spindichtetransfer in den Rest X minimal ist. Während beim 1-Ethylphenalenyl (3f) keine Kopplungskonstante für die Methylprotonen der Alkylseitenkette nachweisbar ist, kann aus dem ENDOR-Spektrum (vgl. Abb. 63) eine kleine Kopplung von 140 kHz entnommen werden, die den Protonen des Phenylringes zugeordnet werden. Das GENERAL TRIPLE-Spektrum ergibt für diese Kopplungskonstante ein positives Vorzeichen. Die β-Protonenkopplungskonstante beträgt beim 1-Benzylphenalenyl (11f) $a_{\beta}^{CH_2}$ = +12.63 MHz und hat damit einen dem 1-Ethylphenalenyl (3f) sehr ähnlichen Wert ($a_{\beta}^{CH_2}$ = +12.047 MHz). Aus dem ENDOR-Spektrum (s. Abb. 63) können drei Kopplungskonstanten für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte entnommen werden, während die Protonen 2, 5 und 8 des Grundkörpers durch den Benzylrest nicht inäquivalent werden. Die Kopplungsparameter des 1-Benzylphenalenyls (11f) sind in Tab. 3 enthalten.

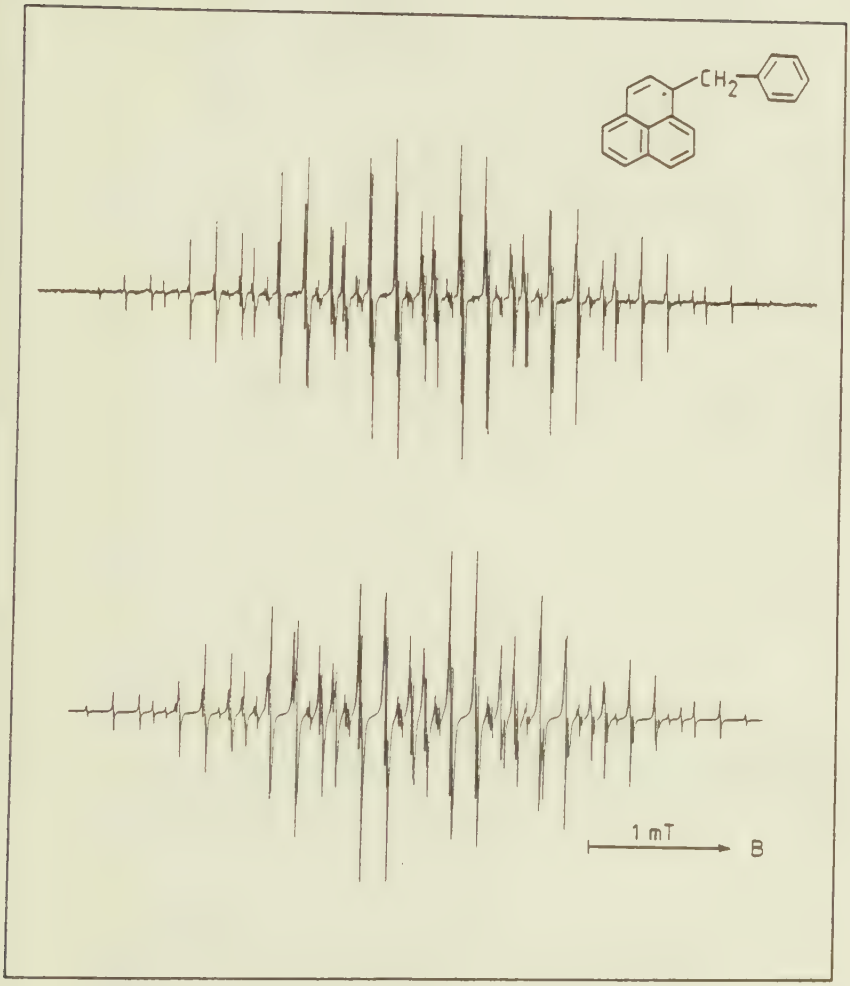


Abb. 62: oben : EPR-Spektrum des 1-Benzylphenalenyl (Toluol, 290 K)
unten: Simulation

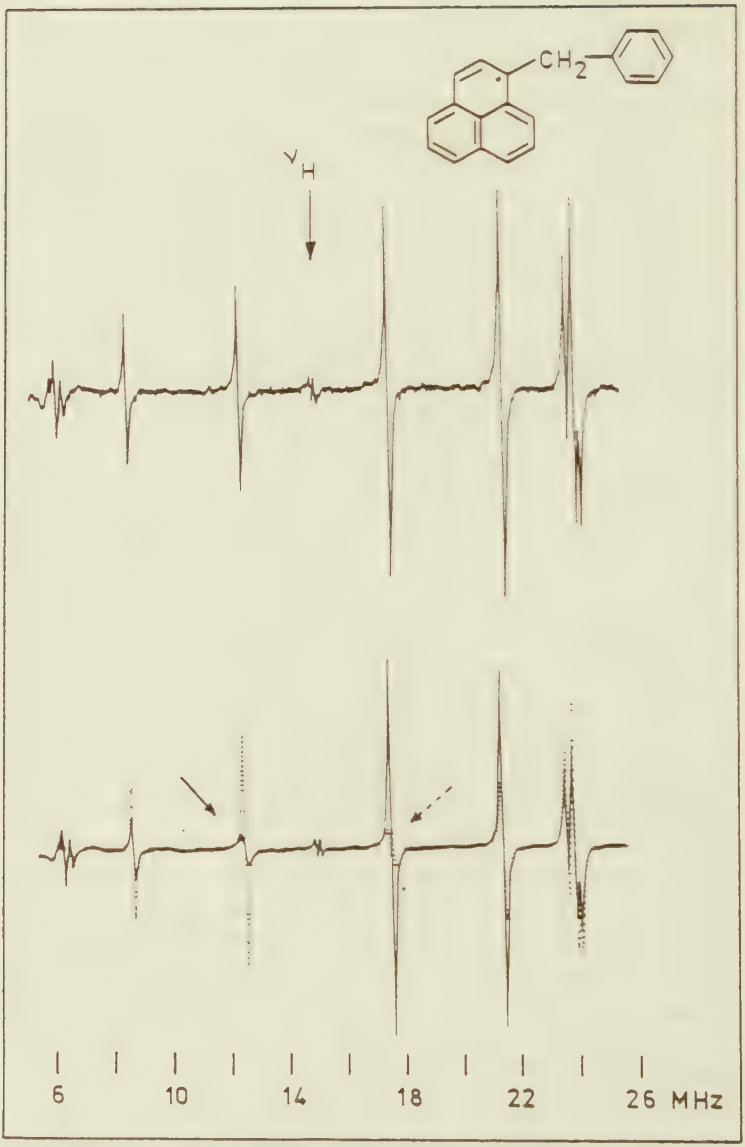


Abb. 63: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Benzylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 310 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 310 K)

Phenalenyl	$a^H_{2,5,8}$ [MHz]	$a^H_{3,4,6,7,9}$ [MHz]	a^H_{β} [MHz]	$a^H_{\gamma/\delta}$ [MHz]
4f	+4.985 (3H)	-17.025 (1H) -17.375 (3H) -17.609 (1H)	+10.913 (2H)	-0.495 (2H,γ) +0.147 (3H,δ)
6f	+5.00 (3H)	-17.10 (1H) -17.34 (3H) -17.62 (1H)	+ 6.69 (1H)	+0.44 (3H,γ) +0.17 (2H,γ)
7f	+4.952 (1H) +5.140 (2H)	-16.632 (1H) -17.278 (1H) -17.660 (2H) -17.934 (1H)		
11f	+5.02 (3H)	-17.42 (3H) -17.76 (1H) -17.92 (1H)	+12.63 (2H)	+0.14 (Phenylrest)

Tab. 3: Kopplungsparameter der Phenalenyle 4f, 6f, 7f, 11f

Cycloalkylsubstituierte Phenalenyle

Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten cycloalkylsubstituierten Phenalenylen hat der Substituent keinen meßbaren Einfluß auf die Protonenkopplungskonstante der Grundkörperprotonen 2, 5 und 8 (Positionen kleiner Spindichte).

Die Abb. 64, 66 und 69 zeigen die EPR-Spektren des 1-Cyclopropylphenalenyls (8f), des 1-Cyclopentylphenalenyls (9f) und des 1-Cyclohexylphenalenyls (10f). Im Falle des 1-Cyclopropylphenalenyls (8f) und des 1-Cyclohexylphenalenyls (10f) tragen die γ-Protonen der Cycloalkylseitenkette zur HFS der EPR-Spektren bei, während beim 1-Cyclopentylphenalenyl (9f) das EPR-Spektrum unaufgelöst erscheint.

Aus den entsprechenden ENDOR-Spektren der cycloalkylsubsti-

tuierten Phenalenyle können für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte (Positionen 3,4,6,7 und 9) in zwei Fällen (Cyclopentyl- und Cyclohexylphenalenyl) zwei Protonensorten unterschieden werden, während für das Cyclopropylphenalenyl (8f) drei Kopplungskonstanten für diese Protonensorte ermittelt wurden (vgl. Tab. 4). Aus den ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Spektren der cycloalkylsubstituierten Phenalenyle (s. Abb. 65, 67, 68, 70) geht außerdem hervor, daß die β-Protonenkopplungskonstante von +16.28 MHz (Cyclopropylphenalenyl, 8f) über +10.01 MHz (Cyclopentylphenalenyl, 9f) auf +8.08 MHz beim Cyclohexylphenalenyl (10f) abnimmt.

Bei allen drei cycloalkylsubstituierten Phenalenylen konnten Kopplungskonstanten für γ-Protonen ermittelt werden; gemeinsam ist, daß für diese Spezies jeweils zwei γ-Protonenkopplungskonstanten mit unterschiedlichem Vorzeichen gefunden wurden (vgl. Abschnitt 5.1).

Beim 1-Cyclohexylphenalenyl (10f) konnten weiterhin δ-Protonen nachgewiesen werden, deren Kopplungskonstante -0.60 MHz beträgt (vgl. Abb. 70). Es handelt sich hierbei eindeutig um zwei Protonen, denn nur unter dieser Annahme läßt sich das EPR-Spektrum von 10f befriedigend simulieren (vgl. Abb. 69).

Die Kopplungsparameter der cycloalkylsubstituierten Phenalenyle 8f, 9f und 10f sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

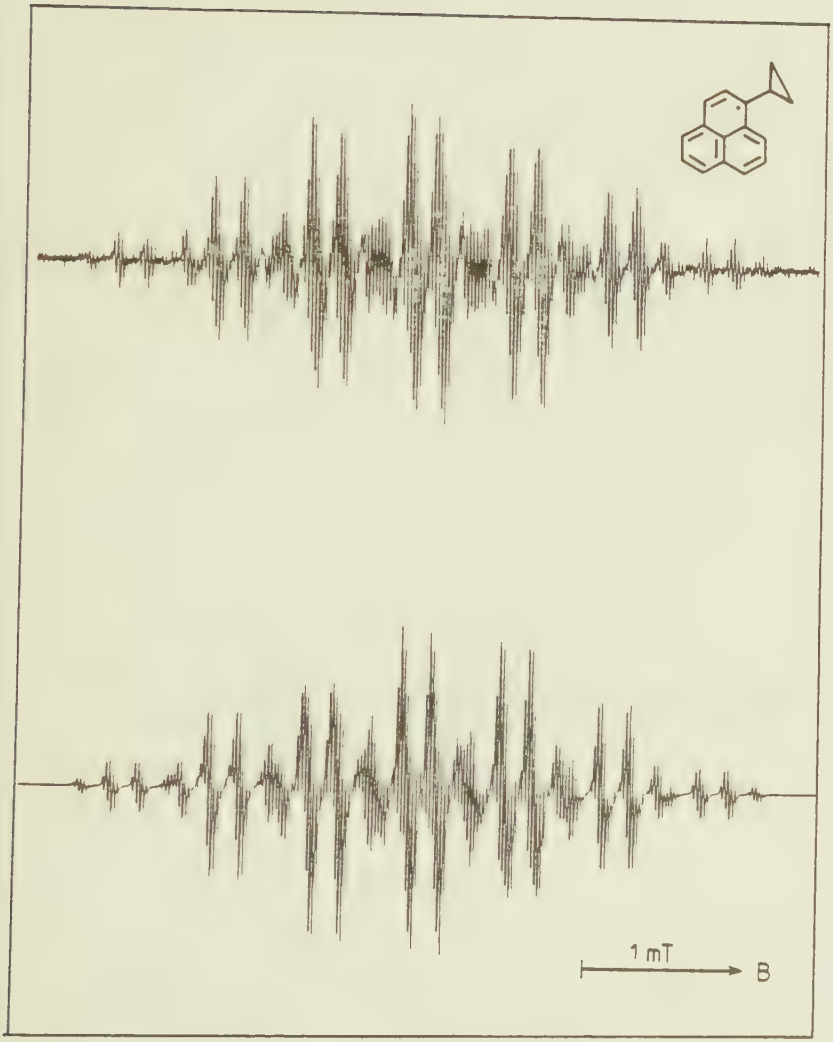


Abb. 64: oben : EPR-Spektrum des 1-Cyclopropylphenalenyl (Toluol, 290 K)
unten: Simulation

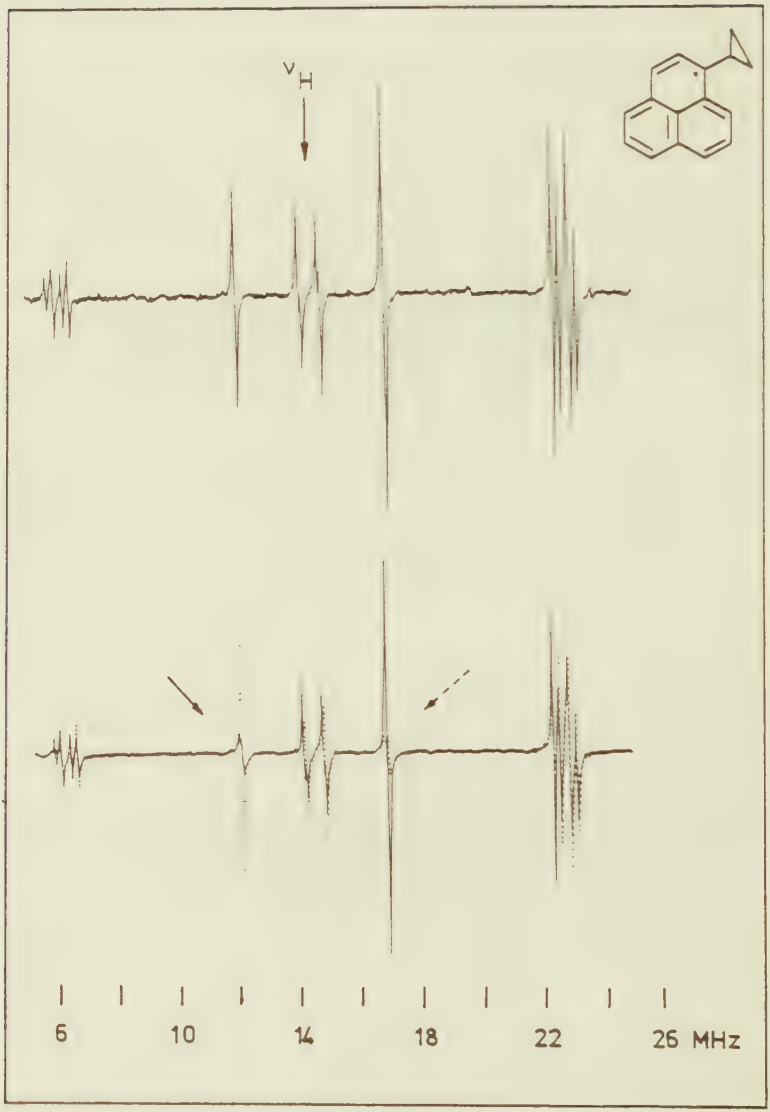


Abb. 65: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Cyclopropylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

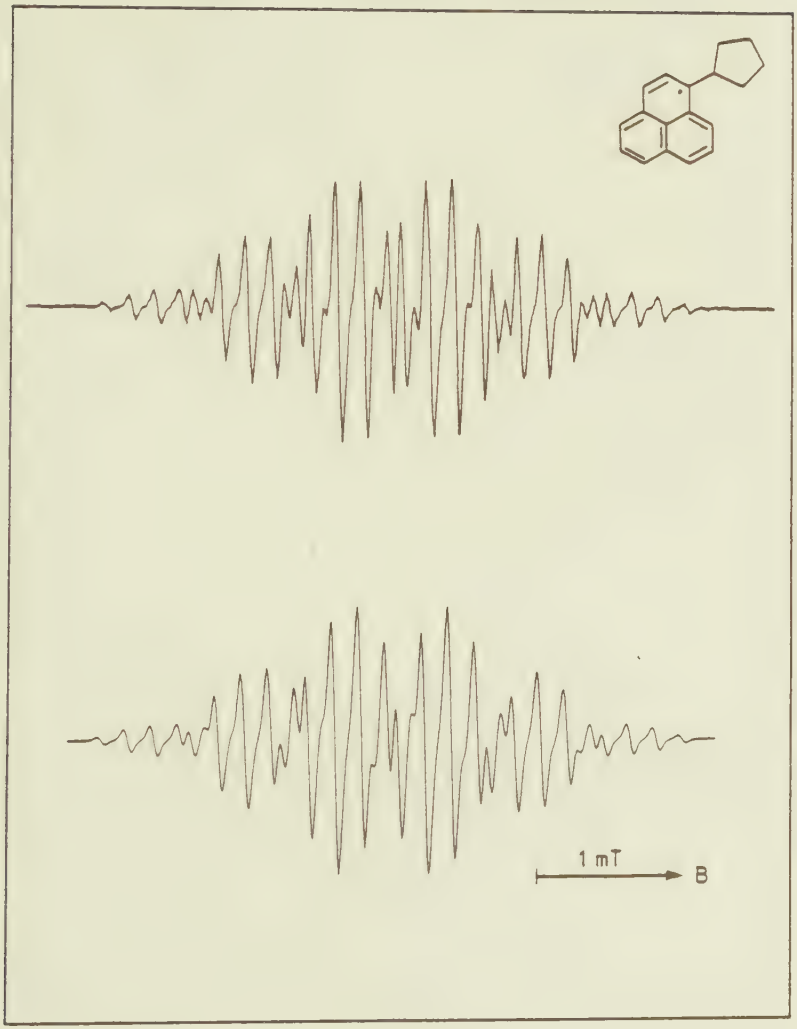


Abb. 66: oben : EPR-Spektrum des 1-Cyclopentylphenalenyl (Toluol, 270 K)
unten: Simulation

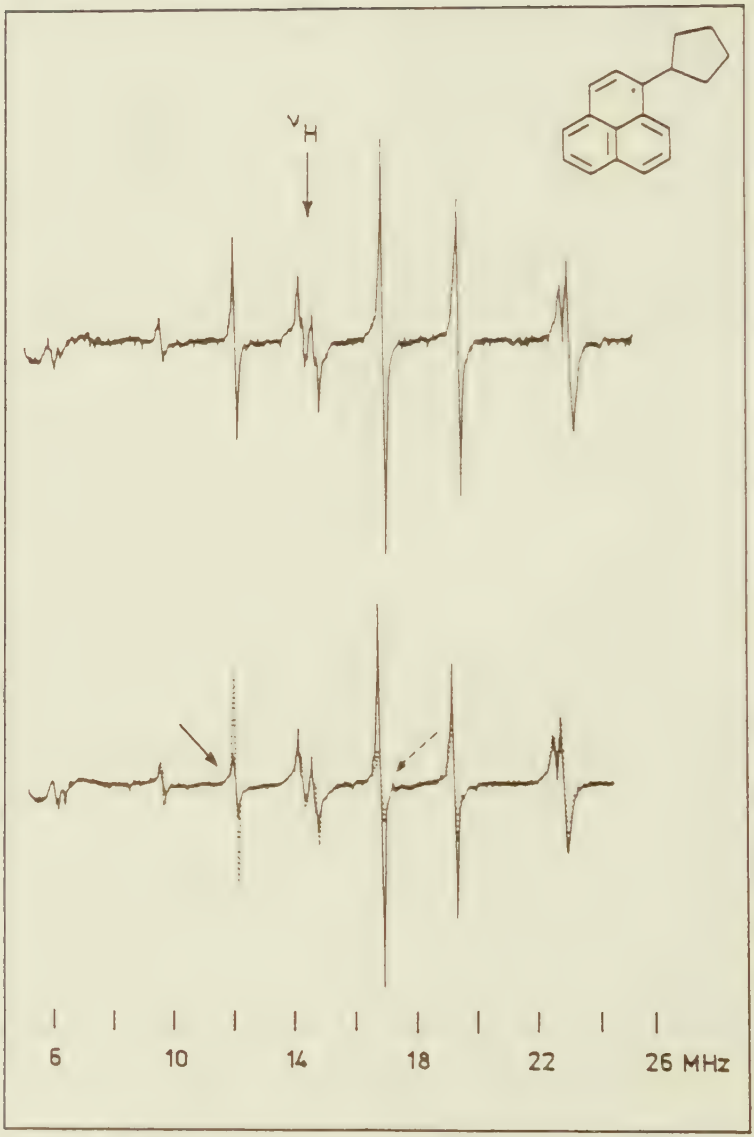


Abb. 67: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Cyclopentylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA GO8, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA GO8, 290 K)

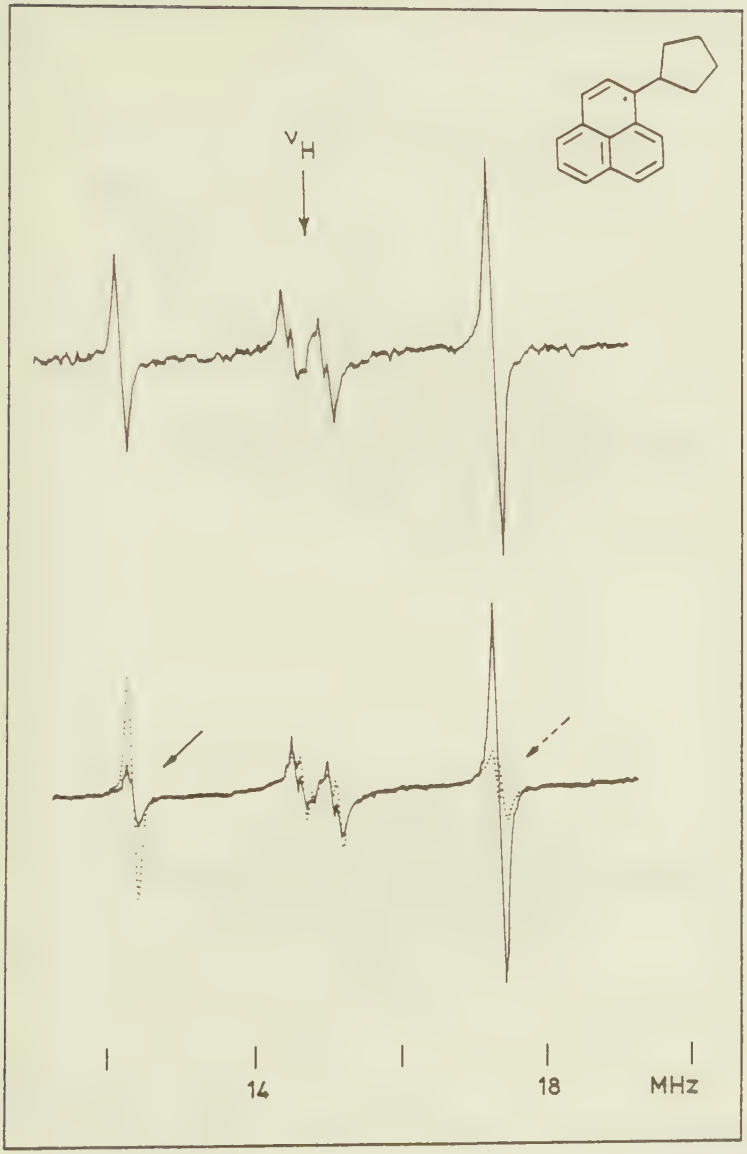


Abb. 68: oben : ENDOR-Teilspektrum des 1-Cyclopentyl-phenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

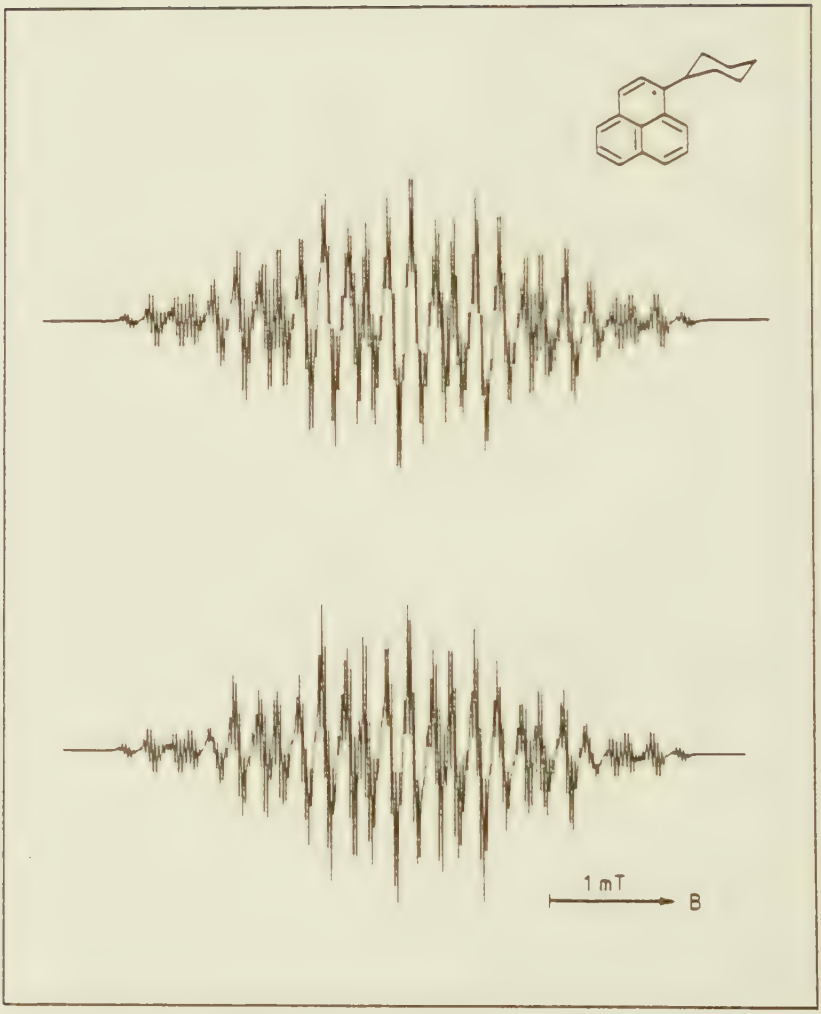


Abb. 69: oben : EPR-Spektrum des 1-Cyclohexylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA GO8, 315 K)
unten: Simulation

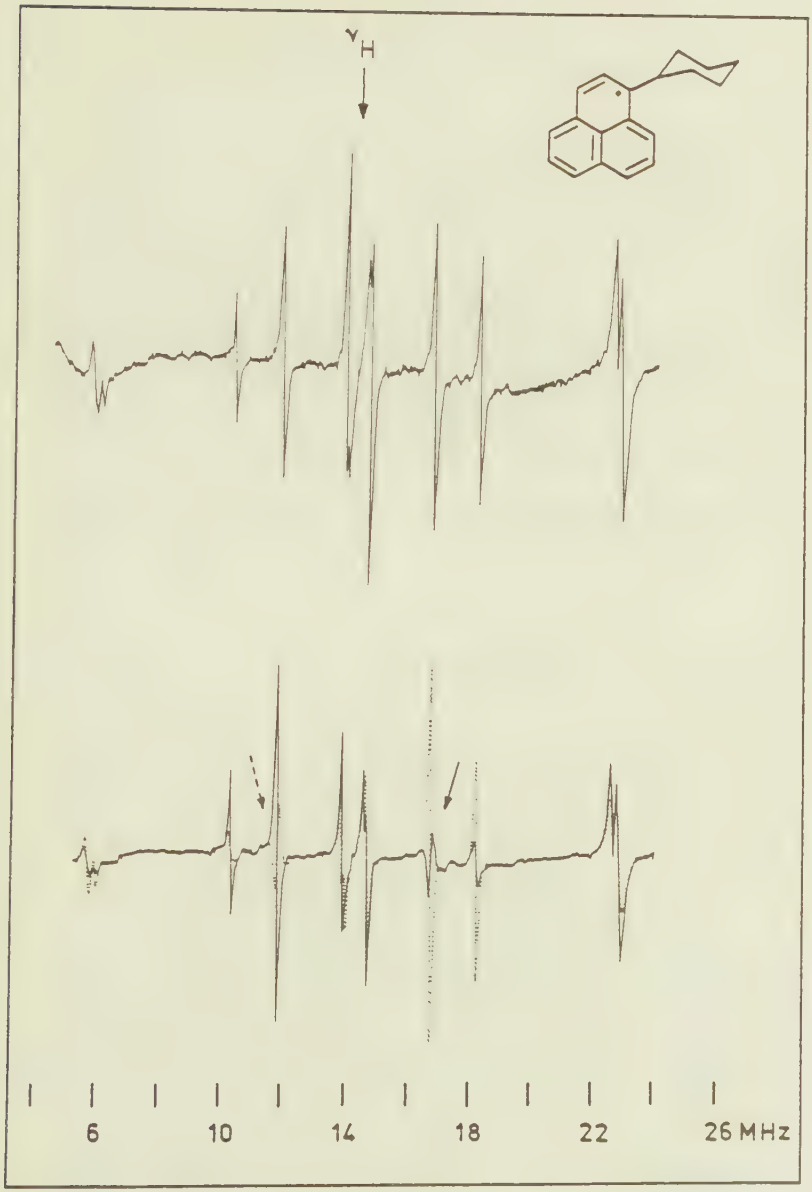


Abb. 70: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Cyclohexylphenalenyl
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren
(Mineralöl SHELL ONDINA G17, 290 K)

Phenalenyl	$a^H_{2,5,8}$ [MHz]	$a^H_{3,4,6,7,9}$ [MHz]	a^H_{α} [MHz]	$a^H_{\gamma/\delta}$ [MHz]
8f	+5.00 (3H)	-16.70 (1H) -17.34 (3H) -17.82 (1H)	+16.28 (1H)	-0.74 (2H,γ) +0.56 (2H,γ)
9f	+4.98 (3H)	-16.86 (3H) -17.38 (2H)	+10.01 (1H)	-0.58 (2H,γ) +0.37 (2H,γ)
10f	+5.00 (3H)	-16.96 (3H) -17.45 (2H)	+ 8.08 (1H)	-0.80 (2H,γ) +0.80 (2H,γ) -0.60 (2H,δ)

Tab. 4: Kopplungsparameter der cycloalkylsubstituierten Phenalenyle.

Phenylsubstituierte Phenalenyle

In den EPR-Spektren des 1-Phenylphenalenyls (12f) und des 2-Phenylphenalenyls (16f) treten relativ kleine HFS-Komponenten auf, die von den Phenylprotonen herrühren (vgl. Abb. 71 und 73). Eine genaue Analyse der EPR-Spektren wird wegen der hohen Liniendichte praktisch unmöglich.

Aus den beiden ENDOR-Spektren (s. Abb. 72 und 74) ergibt sich für die Grundkörperprotonen an den Positionen hoher Spindichte folgendes: Für das 1-Phenylphenalenyl (12f) können drei Kopplungskonstanten für diese Protonensorte festgestellt werden, während beim 2-Phenylphenalenyl (16f) zwei Kopplungen für diese Protonen beobachtet werden. Für die Protonen an den Positionen kleiner Spindichte ergibt sich für das 2-Phenylphenalenyl (16f) eine Kopplungskonstante von $a^H_{5,8}$ = +5.09 MHz, d.h., daß die beiden Protonen äquivalent sind. Aus dem ENDOR-Spektrum des 1-Phenylphenalenyls (12f) ergibt sich für diese Protonensorte schein-

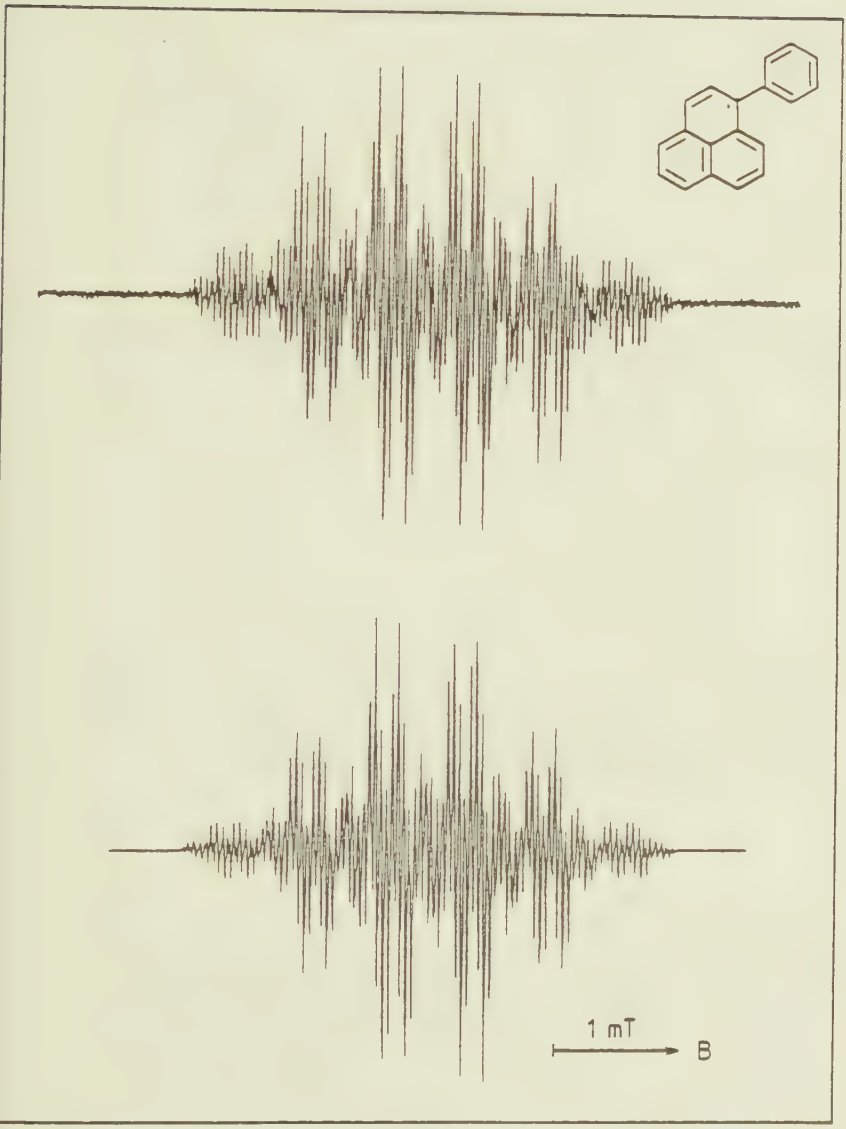


Abb. 71: oben : EPR-Spektrum des 1-Phenylphenalenyl
(Toluol, 290 K)
unten: Simulation

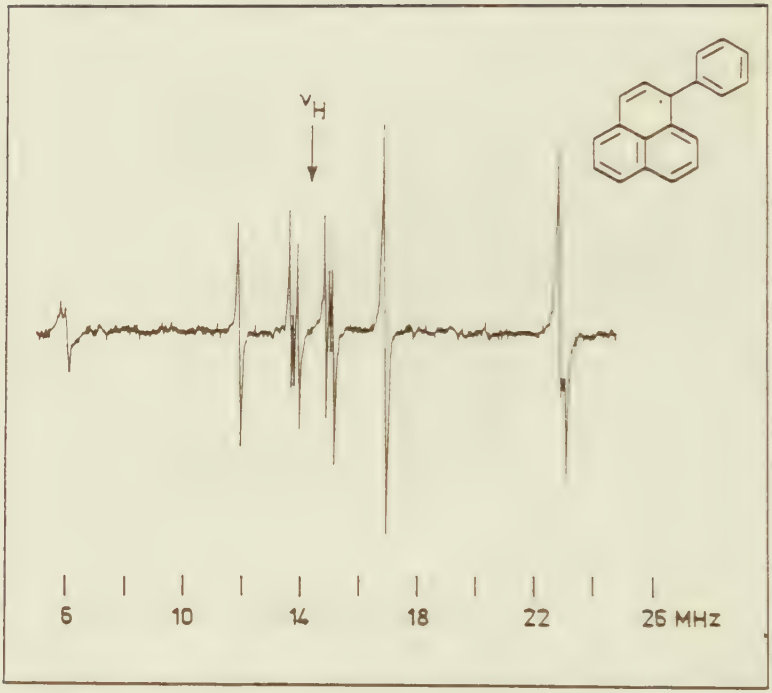


Abb. 72: ENDOR-Spektrum des 1-Phenylphenalenyl (Mineralöl SHELL ONDINA G17, 310 K)

bar auch nur eine Kopplungskonstante von etwa 5 MHz; durch SPECIAL TRIPLE-Messungen kann jedoch gezeigt werden, daß die drei Protonen nicht äquivalent sind. Es wurden für die Protonen 2, 5 und 8 des Grundkörpers drei Kopplungskonstanten zu +4.928 MHz, +5.006 MHz und +5.078 MHz bestimmt.

Für die Protonen des Phenylringes ergeben sich beim 1-Phenylphenalenyl (12f) aus den ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen drei Kopplungskonstanten: zwei negative, vom Betrag

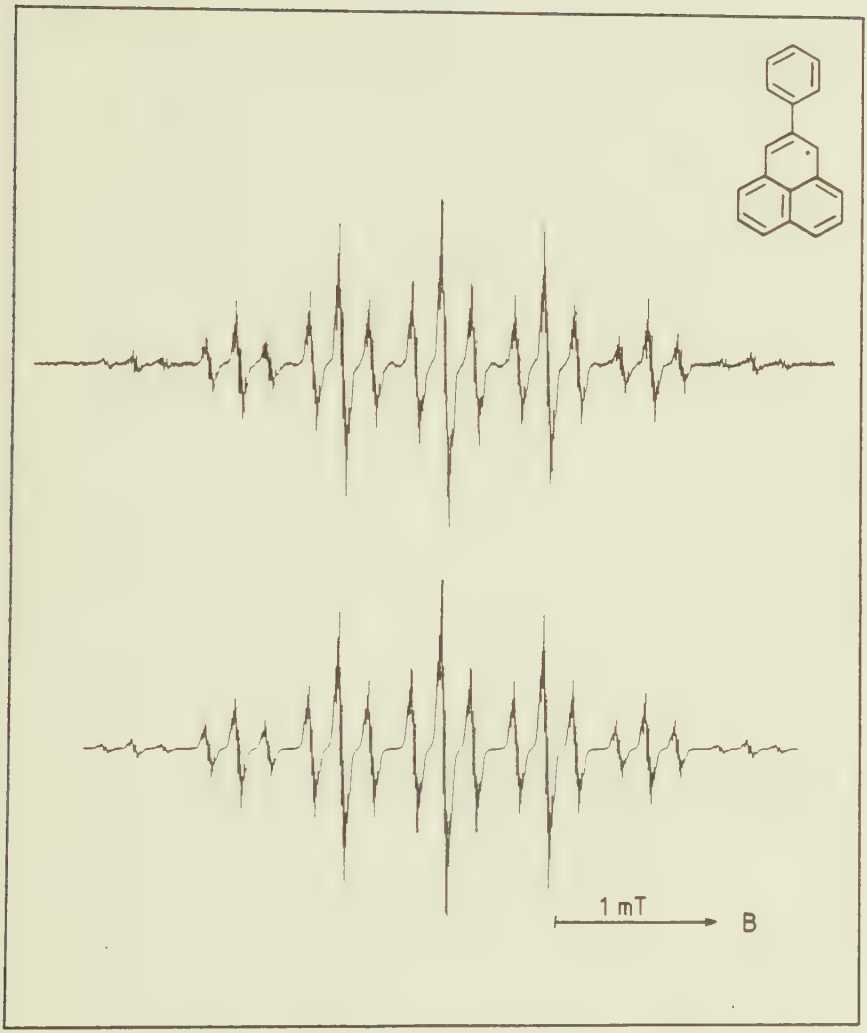


Abb. 73: oben : EPR-Spektrum des 2-Phenylphenalenyl (Toluol, 300 K)
unten: Simulation

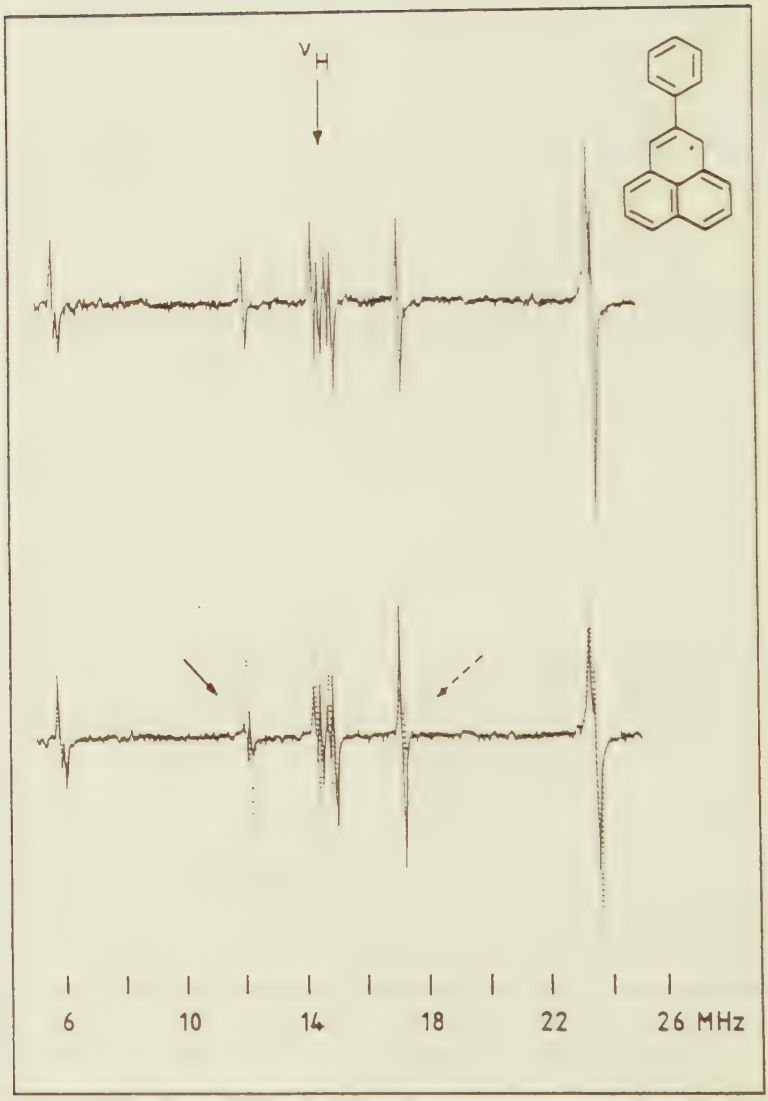


Abb. 74: oben : ENDOR-Spektrum des 2-Phenylphenalenyl (Toluol, 300 K)
unten: GENERAL TRIPLE-Spektren (Toluol, 300 K)

etwas größere Kopplungen für die ortho- und das para-Proton (a^H_{ortho} = -1.520 MHz, a^H_{para} = -1.283 MHz) und eine positive Kopplungskonstante für die beiden meta-Protonen (a^H_{meta} = +0.932 MHz). Beim 2-Phenylphenalenyl (16f) werden ebenfalls drei Kopplungskonstanten für die Protonen des Phenylringes beobachtet: Hier sind die Kopplungskonstanten für die ortho- und das para-Proton positiv und gleichgroß ($a^H_{ortho} = a^H_{para}$ = +0.63 MHz), während für das meta-Proton eine negative, vom Betrag kleinere Kopplungskonstante von a^H_{meta} = -0.25 MHz ermittelt wird; da sich der Phenylring nun an einer Position negativer Spindichte befindet, haben die Kopplungskonstanten gegenüber dem 1-Phenylphenalenyl (12f) ein entgegengesetztes Vorzeichen.

Die Kopplungsparameter der beiden Phenylphenalenyle sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Phenalenyl	$a^H_{[2],5,8}$ [MHz]	$a^H_{[1],3,4,6,7,9}$ [MHz]	a^H_{Phenyl} [MHz]
12f	+4.928 (1H) +5.006 (1H) +5.078 (1H)	-17.06 (2H) -17.33 (1H) -17.48 (2H)	-1.520 (2H,o) -1.283 (1H,p) +0.932 (2H,m)
16f	+5.09 (2H)	-17.42 (2H) -17.69 (4H)	-0.25 (2H,m) +0.63 (1H,p) +0.63 (2H,o)

Tab. 5: Kopplungsparameter der Phenylphenalenyle.

Messungen in flüssigen Kristallen[+]

2-Methylphenalenyl

Beim 2-Methylphenalenyl (13f) besitzen die Kopplungsparameter der Methylprotonen und der Protonen 5 und 8 des Phenalenylsystems in isotroper Phase praktisch dieselbe Größe (wenn auch - wie aus den GENERAL TRIPLE-Spektren hervorgeht - unterschiedliches Vorzeichen, s. Abb. 42), so daß das EPR-Spektrum und auch das ENDOR-Spektrum die Äquivalenz dieser Protonen vortäuschen können (vgl. Abb. 41 und 42).

Beim Übergang vom isotropen Toluol zum flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB) als Lösungsmittel tritt schon in dem ENDOR-Spektrum des 2-Methylphenalenyls (13f) in der isotropen Phase bei einer Temperatur von 317 K eine leichte Aufspaltung des Linienpaares der kleineren Kopplungskonstante auf, während für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte nur ein Linienpaar beobachtet wird, d.h., daß hier die Äquivalenz der Protonen 1, 3, 4, 6, 7 und 9 erhalten bleibt (vgl. Abb. 75).

Beim Übergang zur smektischen A-Phase des flüssigen Kristalls 8CB ergibt sich aus dem ENDOR-Spektrum des 2-Methylphenalenyls (13f), daß für die Methylprotonen und für die Protonen 5 und 8 des Grundkörpers nunmehr zwei vollständig getrennte Linienpaare auftreten (s. Abb. 75). Die Zuordnung zu den Methyl- bzw. Ringprotonen des Grundkörpers läßt sich anhand der durch GENERAL TRIPLE-Spektren bestimmten Vorzeichen der Kopplungskonstanten treffen. Die ausgeprägte Aufspaltung beruht darauf, daß die anisotropen Shifts in beiden Fällen positiv sind (Δa^{CH_3} = +0.44 MHz, $\Delta a^{5,8}$ = +0.86 MHz), während die isotropen Kopplungen unterschied-

---

[+]Messungen und Berechnungen: Dr. B. Kirste

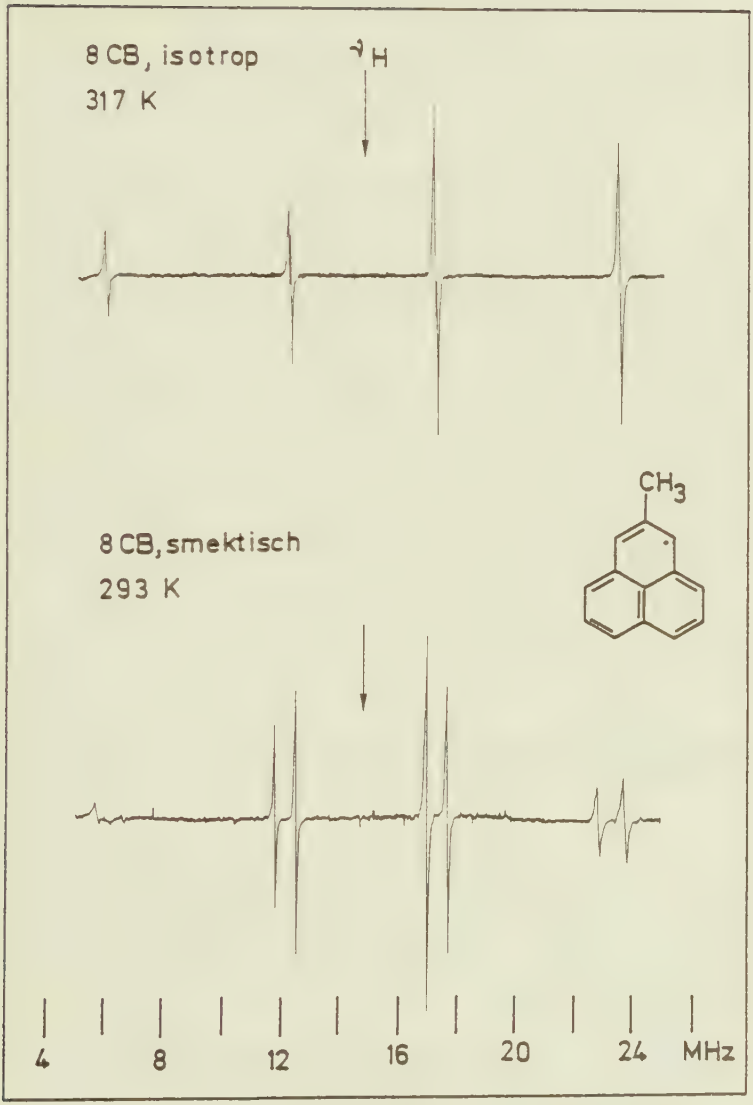


Abb. 75: oben : ENDOR-Spektrum des 2-Methylphenalenyl (isotrope Phase des flüssigen Kristalls 8CB, 317 K)
unten: ENDOR-Spektrum des 2-Methylphenalenyl (smektische A-Phase des flüssigen Kristalls 8CB, 293 K)

liche Vorzeichen besitzen (a^{CH_3} = -4.91 MHz, $a^{5,8}$ = +5.03 MHz), so daß die Beträge der in der smektischen A-Phase gemessenen Kopplungskonstanten im entgegengesetzten Sinne verändert werden ($\bar{a}^{CH_3}$ = -4.47 MHz, $\bar{a}^{5,8}$ = +5.89 MHz).

Für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte werden in der smektischen A-Phase nunmehr zwei Linienpaare beobachtet, die anisotropen Shifts besitzen entgegengesetzte Vorzeichen (Δa = -0.57 MHz für vier, Δa = +1.29 MHz für zwei Protonen). Dieser drastische Unterschied zum unsubstituierten Phenalenyl beruht nicht auf einer geänderten Spindichteverteilung, da ja die isotropen Kopplungskonstanten praktisch unverändert bleiben. Der Effekt läßt sich jedoch erklären, wenn man berücksichtigt, daß der Substituent die Orientierung der Phenalenylmoleküle beeinflußt. Unter der Annahme, daß sich das 2-Methylphenalenyl (13f) mit seiner Moleküllängsachse bevorzugt parallel zum Direktor des flüssigen Kristalls anordnet, bleiben die Positionen 1 und 3, 4 und 9 bzw. 6 und 7 paarweise äquivalent. Der positive Shift läßt sich den Protonen 6 und 7 zuordnen.

1-Methyl-d_3-phenalenyl

Im Gegensatz zum 2-Methylphenalenyl (13f) führt der Substituent in 1-Position schon in isotroper Phase zu einer Aufhebung der Äquivalenz der Protonen in den Positionen hoher Spindichte; es werden für diese Protonensorte vier Kopplungen gefunden.

Beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase wird beobachtet, daß die Aufspaltung der ENDOR-Linien für die Protonen an den Positionen hoher Spindichte wesentlich ausgeprägter wird. Sodann spalten die Linien für die Protonen an den Positionen kleiner Spindichte ebenfalls auf, so daß nunmehr acht verschiedene Kopplungskonstanten für die acht im 1-Methyl-d_3-phenalenyl (2f-d_3)

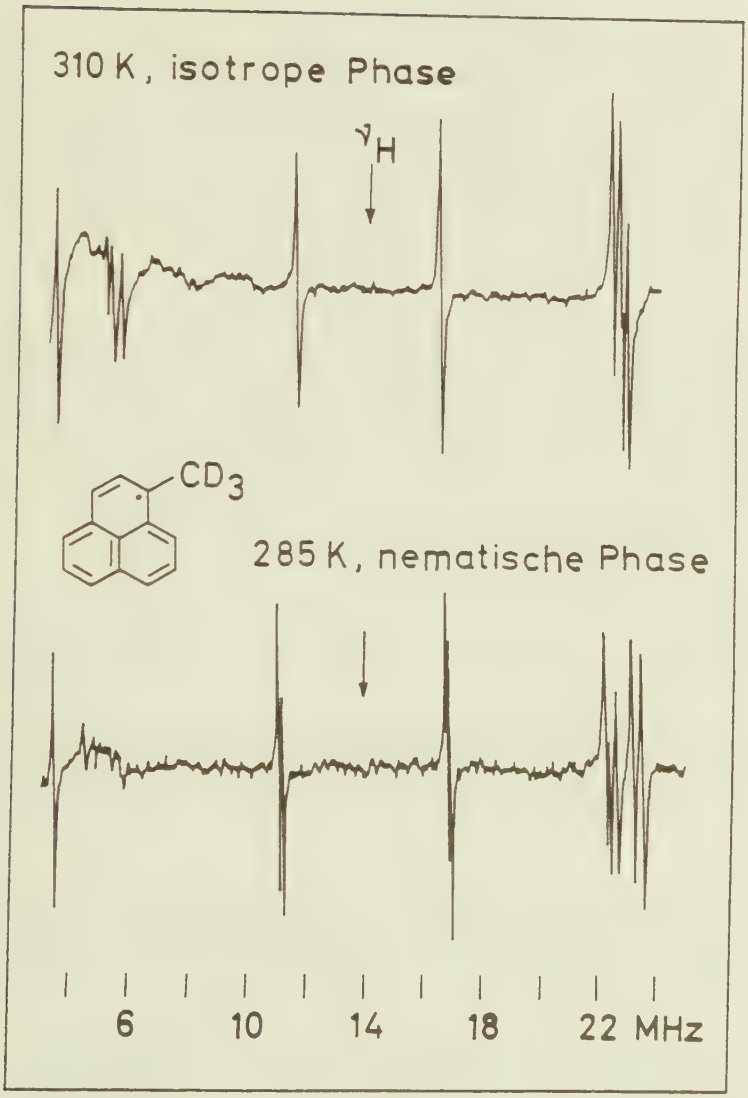


Abb. 76: oben : ENDOR-Spektrum des 1-Methyl-d_3-phenalenyl (isotrope Phase des flüssigen Kristalls 5CB, 310 K)
unten: ENDOR-Spektrum des 1-Methyl-d_3-phenalenyl (nematische Phase des flüssigen Kristalls 5CB, 285 K)

vorhandenen Protonen erhalten werden (vgl. Abb. 76). Da sich jedoch die Kopplungskonstanten beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase sprunghaft ändern, ist in dem flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-pentylbiphenyl (5CB) nicht für alle Protonenkopplungen die zweifelsfreie Zuordnung der in der nematischen Phase gemessenen zu den isotropen Werten möglich.

Dies wird jedoch in dem flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB) ermöglicht, der im Temperaturbereich von 294 K bis 307 K in einer smektischen A-Phase existiert. Im Falle der smektischen A-Phase, in der die Probe makroskopisch orientiert ist und die gelösten Radikale eine Vorzugsrichtung besitzen, hängen die beobachteten Hyperfeinaufspaltungen vom Winkel zwischen dieser Vorzugsrichtung zur Magnetfeldrichtung ab.

Dieser Winkel läßt sich durch Drehen der Probe im Magnetfeld in definierter Weise ändern; die Winkelabhängigkeit der Hyperfeinaufspaltungen läßt sich außerdem in definierter Weise berechnen /30/. Durch Messung der Linienpositionen als Funktion des Drehwinkels ist es möglich, den Shift der Kopplungskonstanten Δa und die isotrope Kopplung einander zuzuordnen.

Für das 1-Methyl-d_3-phenalenyl (2f-d_3) wurden die in Tab. 6 aufgeführten isotropen Kopplungskonstanten sowie die Shifts Δa gemessen, außerdem sind die berechneten Shifts $\Delta a^{ber.}$ in der Tab. enthalten.

Für die großen Kopplungskonstanten wird folgendes Ergebnis gefunden: In zwei Fällen ergibt sich ein Shift von etwa -1 MHz, in zwei Fällen ein Shift von etwa 0 MHz und einmal wird ein Shift von etwa +1 MHz beobachtet.

Dieses Ergebnis ermöglicht eine Zuordnung der beobachteten

Position	a_{iso} [MHz]	Δa_{exp} [MHz]	Δa^{A}_{ber} [MHz]	Δa^{B}_{ber} [MHz]
3 (oder 4)	-17.883	-1.017	-0.64	-0.87
4 (oder 3)	-17.350	-0.926	-0.48	-0.86
6 (oder 7)	-17.299	+0.031	+0.62	+0.14
7 (oder 6)	-16.763	-0.009	+0.34	+0.12
9	-17.486	+0.890	+1.74	+1.11
2	+ 4.979	+0.835	+0.82	+0.81
5	+ 4.950	+0.650	+0.69	+0.69
8	+ 4.920	+0.946	+0.92	+0.93

Tab. 6: Die mit ENDOR ermittelten isotropen Kopplungskonstanten (a_{iso}) und experimentell beobachteten Shifts (Δa_{exp}), sowie die berechneten Shifts (Δa_{ber}) für 1-Methyl-d_3-phenalenyl (285 K, smektische Phase von 8CB; $\pm$0.01 MHz; Berechnungen: Modell A mit Q_{33} = -0.35 und $Q_{11} - Q_{22}$ = 0.24, Modell B mit Q_{33} = -0.39 und $Q_{11} - Q_{22}$ = 0.20)

Shifts und der isotropen Kopplungen zu Molekülpositionen, wobei allerdings die Zuordnung für einige Positionen nicht völlig eindeutig erfolgen kann:

Unabhängig von einer Vorzugsorientierung des 1-Methyl-d_3-phenalenyls (2f-d_3) in der smektischen A-Phase sollten die Shifts für die Protonen 3 und 4, 6 und 7 sowie 1 und 9 aus Symmetriegründen etwa gleich sein, so daß die Zuordnung der isotropen Kopplungskonstante zu Molekülpositionen in vier Fällen paarweise vertauscht sein kann. Da die Position 1 substituiert ist, ist der nur einmal vorkommende Shift von etwa +0.9 MHz eindeutig der Position 9 zuzuordnen, d.h. das Proton 9 hat eine isotrope Kopplung von -17.49 MHz, ein Wert, der keineswegs den größten oder den kleinsten Kopplungsparameter darstellt, wie aus sterischen Gründen hätte erwartet werden können.

1,2-Dimethylphenalenyl

Für das 1,2-Dimethylphenalenyl (18f) wurden die Untersuchungen nicht nur im flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB), sondern auch im flüssigen Kristall 4-Cyan-4'-pentylbiphenyl (5CB) durchgeführt, wobei die erhaltenen ENDOR-Spektren mit 5CB als Lösungsmittel besser aufgelöst waren.

Im ENDOR-Spektrum in der isotropen Phase von 5CB erscheinen die Methylprotonen in der Position 2 sowie die Protonen 5 und 8 des Grundkörpers als äquivalent; für die Positionen hoher Spindichte (Positionen 3, 4, 6, 7 und 9) ergeben sich vier verschiedene Kopplungskonstanten, während die Kopplungskonstante der Methylprotonen in Position 1 die gleiche Größenordnung, aber unterschiedliches Vorzeichen besitzt, vgl. Tab. 7.

$a^{H}_{3,4,6,7,9}$ [MHz]	$a^{H}_{5,8,2\text{-}CH_3}$ [MHz]	$a^{H}_{1\text{-}CH_3}$ [MHz]
-17.58 -17.35 -17.19 -16.88	$\pm$4.92	+17.02

Tab. 7: Kopplungsparameter des 1,2-Dimethylphenalenyl aus ENDOR-Messungen in der isotropen Phase von 5CB. Die Vorzeichen wurden durch GENERAL-TRIPLE-Messungen ermittelt. Die Messungen wurden bei 307 K durchgeführt.

In der nematischen Phase von 5CB ergeben sich beim 1,2-Dimethylphenalenyl (18f) aus dem ENDOR-Spektrum neun

Linienpaare, d.h., daß nunmehr alle Molekülpositionen inäquivalent sind. Die relativen Vorzeichen wurden durch GENERAL TRIPLE-Messungen ermittelt, wobei außerdem nachgewiesen wurde, daß hier nur eine einzige einheitliche radikalische Spezies vorliegt, da alle Linien einen ausgeprägten TRIPLE-Effekt zeigen (vgl. Abschnitt 5.2).

Die ausgeprägte Inäquivalenz der Kopplungsparameter zeigt, daß das Radikal nicht parallel mit einer der Methylbindungsachsen zum Direktor des flüssigen Kristalls in die nematische Phase eingebaut ist und daß es sich folglich nicht um das isomere 1,5-Dimethylphenalenyl handeln kann (vgl. Abschnitt 5.2).

2,4-Dimethylphenalenyl

In der isotropen Phase des flüssigen Kristalls 4-Cyan-4'-octylbiphenyl (8CB) können aus dem ENDOR-Spektrum des 2,4-Dimethylphenalenyls (17f) zwei kleinere Kopplungskonstanten für die Methylgruppe in Position 2 und für die Protonen 5 und 8 des Phenalenylsystems entnommen werden; für den Bereich der größeren Kopplungskonstanten ergeben sich drei Kopplungskonstanten, wie aus der Tab. 8 zu entnehmen ist.

$a^{H}_{1,3,6,7,9}$ [MHz]	$a^{H}_{4\text{-}CH_3}$ [MHz]	$a^{H}_{5,8}$ [MHz]	$a^{H}_{2\text{-}CH_3}$ [MHz]
-16.66 -17.26 -17.76	+16.66	ca. +4.96	-4.80

Tab. 8: Kopplungsparameter des 2,4-Dimethylphenalenyl in der isotropen Phase von 8CB (314 K). Die relativen Vorzeichen wurden durch GENERAL TRIPLE-Messungen in Mineralöl SHELL ONDINA G17 erhalten (vgl. Abb. 46, unten).

Aus dem ENDOR-Spektrum des 2,4-Dimethylphenalenyl (17f) in der smektischen Phase des flüssigen Kristalls 8CB ergeben sich für die nicht gedrehte Probe acht ENDOR-Linienpaare, deren relative Vorzeichen mit GENERAL TRIPLE-Messungen ermittelt wurden. Da alle Linien einen ausgeprägten TRIPLE-Effekt zeigen, muß auch hier eine einheitliche radikalische Spezies vorliegen (s. Abschnitt 5.2).

Insbesondere die ausgeprägten Unterschiede der Shifts für die Protonen 5 und 8 zeigen, daß das Radikal nicht parallel mit einer der Methylgruppenbindungsachsen zum Direktor des flüssigen Kristalls eingebaut ist, so daß es sich auch in diesem Falle nicht um das isomere 1,5-Dimethylphenalenyl handeln kann (s. Abschnitt 5.2).

Durch die Messung der Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten sind teilweise Zuordnungen von $\bar{a}$ zu a bzw. Δa zu a möglich. Die Zuordnung der Kopplungsparameter erfolgte durch den Vergleich mit Rechnungen, s. Tab.9.

a [MHz]	Δa [MHz]	Zuordnung
-17.74	+0.16	6 (oder 7)
-17.40+	+0.85+	3
-17.28	+0.32	7 (oder 6)
-17.25	-1.01	9 (oder 1)
+16.70	+0.46	4 ($-CH_3$)
-16.58+	-1.00+	1 (oder 9)
+ 4.98	+0.95	5
+ 4.92	+0.64	8
- 4.77	+0.32	2 ($-CH_3$)

Tab. 9: Kopplungsparameter a und Shifts Δa des 2,4-Dimethylphenalenyls in der smektischen A-Phase von 8CB (294 K), sowie die versuchsweisen Zuordnungen zu Molekülpositionen.

+Werte rel. unsicher, da die Kopplungskonstanten nicht in größeren Winkelbereichen eindeutig aus den Spektren entnehmbar waren.

4.4. Vergleich der gemessenen Werte mit Modellrechnungen[+]

Zunächst wurden für das unsubstituierte Phenalenyl (1f) HMO-McLACHLAN-Rechnungen (mit λ = 1.0) durchgeführt, die für die Positionen 1, 3, 4, 6, 7 und 9 (Positionen hoher Spindichte) einen Wert für die Spindichte von +0.219 ergaben, während für die Positionen 2, 5 und 8 (Positionen kleiner Spindichte) ein Wert von -0.060 erhalten wurde. Das Verhältnis dieser Werte von -3.65 ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem Quotienten der entsprechenden experimentell ermittelten Kopplungskonstanten für diese Positionen mit -3.49. Die Q_{CH}-Parameter, die mit diesen Werten erhalten wurden (-80.74 bzw. -56.53 MHz), bewegen sich in dem für diesen Wert üblichen Rahmen.

Da HMO-McLACHLAN-Rechnungen im allgemeinen nicht geeignet sind, um Aussagen über Spindichteverteilungen in Alkylseitenketten von Radikalen zu machen, wurden für einige der vorliegenden und mit EPR-, ENDOR- und GENERAL-TRIPLE-Spektroskopie untersuchten Spezies INDO-Rechnungen durchgeführt, denn schon beim 1-Methylphenalenyl (2f) zeigte sich, daß die Substitution der 1-Position keinen Einfluß auf die Spindichteverteilung in der HMO-McLACHLAN-Rechnung hat, ganz im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen der EPR- und ENDOR-Untersuchungen /16/.

Die Resultate der durchgeführten INDO-Rechnungen ergeben schon für das unsubstituierte Phenalenyl (1f) eine nur mäßige Übereinstimmung der durch die EPR- und ENDOR-Messungen erhaltenen Kopplungskonstanten (und damit der Spin-

---

[+] Für die Ausführung der Berechnungen danke ich Herrn Prof. Dr. W. Broser.
Die INDO-Rechnungen wurden mit einem erweiterten, auf der Basis der QCPE-Programme 136 und 223 erstellten FORTRAN-Programm, das die Berechnung von größeren Molekülen gestattet, durchgeführt. Die Rechnungen wurden auf der CDC CYBER 175 des wissenschaftlichen Rechenzentrums der FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN durchgeführt.

dichteverteilung mit den berechneten Werten:

$a^{H,INDO}_{1,3,4,6,7,9}$ = -20.89 MHz, $a^{H,ENDOR}_{1,3,4,6,7,9}$ = -17.68 MHz

$a^{H,INDO}_{2,5,8}$ = +11.71 MHz, $a^{H,ENDOR}_{2,5,8}$ = + 5.07 MHz.

Andererseits ergeben die durchgeführten INDO-Rechnungen einige interessante Aspekte bezüglich der Konformation der berechneten Spezies (vgl. Tab. 10 und Abb. 77). Die INDO-Rechnung für das 1-Methylphenalenyl (2f) ergibt eine minimale SCF-Energie für die Konformation B (vgl. Abb. 77, oben). Dies scheint deshalb die bevorzugte Konformation dieser radikalischen Spezies zu sein. Die berechnete Methylprotonenkopplungskonstante als Mittelwert der drei β-Protonenkopplungskonstanten mit 20.69 MHz ist in mäßiger Übereinstimmung mit dem durch ENDOR-Messungen erhaltenen Wert von 16.819 MHz (vgl. Tab. 10). Für die experimentell ermittelte ^{13}C-Kopplungskonstante des 1-Methyl-^{13}C-phenalenyls (2f-^{13}C) mit -10.636 MHz liefern die INDO-Rechnungen für die einzelnen Konformationen sehr ähnliche - aber zu kleine - Werte von etwa -9.8 MHz, vgl. Tab. 10.

Beim 1-Ethylphenalenyl (3f) wurde die Konformation C (vgl. Abb. 77) als energieärmste Konformation berechnet; deshalb sind in Tab. 10 nur die für diese Konformation berechneten Protonenkopplungskonstanten enthalten. Die berechneten Werte (für die β- bzw. γ-Protonen die Mittelwerte der einzelnen Kopplungskonstanten) sind in befriedigender Übereinstimmung mit den durch EPR-, ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen erhaltenen experimentellen Ergebnissen.

Die INDO-Rechnungen für das 1-Isopropylphenalenyl (5f) liefern eine minimale SCF-Energie für die Konformationen A und B (vgl. Abb. 77), die für beide Konformationen bis zu einem Verdrillungswinkel von 60° gegenüber der Phenalenylmolekülebene vergleichbar ist. Die Rechnungen zeigen, daß die β-

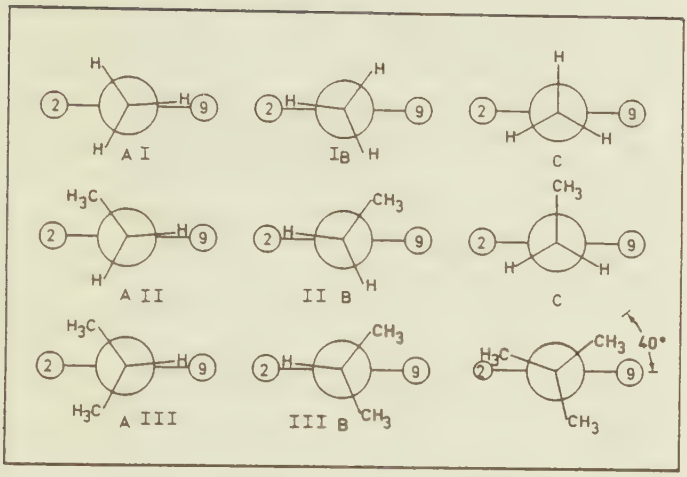


Abb. 77: NEWMAN-Darstellungen der verschiedenen Konformationen der Phenalenyle 2f, 3f, 5f und 7f.

Protonenkopplungskonstante für diese Spezies deutlich kleiner ist als die ß-Protonenkopplungskonstante des 1-Methylphenalenyls (2f) bzw. des 1-Ethylphenalenyls (3f), ein Ergebnis, daß durch die EPR-, ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen bestätigt wird.

Die Rechnungen für das 1-tert.-Butylphenalenyl (7f) ergeben für die Protonenkopplungskonstanten des Phenalenylsystems keine signifikanten Unterschiede, obwohl bei dieser Spezies durch die ENDOR-Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß hier für die fünf Protonen an den Positionen hoher Spindichte vier Kopplungskonstanten gefunden wurden und für die drei Protonen an den Positionen kleiner Spindichte zwei Kopplungskonstanten ermittelt wurden (vgl. Tab. 3). Die durch die INDO-Rechnungen ermittelten Kopplungskonstanten des 1-Methylphenalenyls (2f) und des 1-Ethylphenalenyls sind in der Tab. 10 enthalten.

a	A (2f) [MHz]	B (2f) [MHz]	C (2f) [MHz]	C (3f) [MHz]
a_2^H	+11.80	+11.80	+11.80	+11.77
a_3^H	-20.51	-20.74	-20.63	-20.57
a_4^H	-20.57	-20.63	-20.60	-20.57
a_5^H	+11.57	+11.60	+11.57	+11.57
a_6^H	-20.60	-20.63	-20.60	-20.60
a_7^H	-20.68	-20.51	-20.57	-20.57
a_8^H	+11.63	+11.55	+11.60	+11.57
a_9^H	-21.03	-20.63	-20.85	-20.85
a_β^C	- 9.81	- 9.86	- 9.84	- 8.97
$a_{\beta 1}^H$	+ 1.77	+30.21	+11.46	+10.93
$a_{\beta 2}^H$	+29.87	+ 1.65	+11.10	+10.31
$a_{\beta 3}^H$	+29.87	+30.21	+39.26	+10.82
$a_{\gamma 1}^H$	—	—	—	- 1.40
$a_{\gamma 2}^H$	—	—	—	+ 2.02
$a_{\gamma 3}^H$	—	—	—	- 1.21

Tab. 10: Die durch INDO-Rechnungen ermittelten isotropen Kopplungskonstanten der Phenalenyle 2f und 3f. Für die INDO-Rechnungen wurden Standardbindungslängen und Standardbindungswinkel verwendet: $C_{arom.}$-$C_{arom.}$ = 1.395 Å, $C_{arom.}$-$C_{aliph.}$ = 1.530 Å, $C_{aliph.}$-$C_{aliph.}$ = 1.540 Å, $C_{arom.}$-H = 1.08 Å, $C_{aliph.}$-H = 1.01 Å, sp^2: 120°, sp^3: 109.5°.
SCF-Energien der einzelnen Konformationen:
2f: A: -14.126 A.U., B: -14.130 A.U., C: -14.128 A.U.
3f: A: -15.192 A.U., B: -15.248 A.U., C: -15.315 A.U.

Optimierung der Molekülgeometrie - etwa durch Variation der Bindungslängen und/oder Bindungswinkel - ergeben im allgemeinen verbesserte Werte im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen; drastische Änderungen der verwendeten Standardgeometrien (vgl. Tab. 10) erschienen aber als nicht gerechtfertigt.

5. Diskussion

5.1. Phenalenylradikale des Typs I

Die Kopplungskonstante der Methylprotonen des 1-Methylphenalenyls (2f) ist von vergleichbarer Größe zu den gefundenen Kopplungskonstanten der Protonen an den Positionen der großen Spindichte des Phenalenylsystems. Die Delokalisation von Spindichte in Alkylseitenketten konnte schon bei zahlreichen ionischen methylsubstituierten Radikalionen beobachtet werden und wurde entweder durch einen Spinpolarisationsmechanismus oder durch hyperkonjugative Effekte gedeutet /56/.

Aber bisher waren die gegebenen Interpretationen über den Spindichtetransfer in Alkylseitenketten zweifelhaft, da generell die Vorzeichen der gefundenen Kopplungskonstanten nicht ermittelt werden konnten. Falls Hyperkonjugation bzw. Homohyperkonjugation den dominierenden Mechanismus des Spindichtetransfers darstellt und die Spinpolarisation vernachlässigt wird, sollten sowohl die σ-Spindichten der β- und γ-Protonen der Alkylseitenkette als auch die π-Spindichte des sp^2-C-Atoms, an dem sich der Alkylsubstituent befindet, das gleiche Vorzeichen besitzen. Da für die Positionen hoher Spindichte des Phenalenylsystems ein positives Vorzeichen gefunden wurde, sollten für die β- und γ-Protonenkopplungskonstanten ebenfalls positive Vorzeichen erwartet werden.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 1-substituierten Phenalenyle mit β-Protonen wurden positive Vorzeichen für die β-Protonenkopplungskonstanten ermittelt, wie eindeutig aus den GENERAL TRIPLE-Spektren hervorgeht. Dieses Ergebnis beweist, daß für diese Protonensorte die hyperkonjugativen Effekte dominierend beim Spindichtetransfer in die Alkylseitenkette sind, während die Spinpolarisation nur verschwindende Beiträge liefert.

Hierfür spricht außerdem, daß die Größe der gefundenen β-Protonenkopplungskonstanten von der Vorzugskonformation des Alkylsubstituenten in den jeweiligen Phenalenylradikalen abhängig ist (vgl. Abschnitt 3.4.3.). In der Tab. 11 sind die für die offenkettig 1-substituierten Phenalenyle ermittelten β-Protonenkopplungskonstanten sowie die γ- bzw. auch die δ-Protonenkopplungskonstanten aufgeführt.

Phenalenyl	Nr.	a^H_β [MHz]	a^H_γ [MHz]	a^H_δ [MHz]
1-Methyl-	2f	+16.661	——	——
1-Ethyl-	3f	+12.047	——	——
1-Benzyl-	11f	+12.63	——	——
1-n-Propyl-	4f	+10.913	-0.495	+0.147
1-Isopropyl-	5f	+ 8.38	+0.31	——
1-sek.-Butyl-	6f	+ 6.69	+0.44 +0.17	——

Tab. 11: β-, γ- und δ-Protonenkopplungskonstanten der offenkettig 1-substituierten Phenalenyle (Phenalenyle des Typs I)

Ein Vergleich der β-Protonenkopplungskonstanten ergibt, daß sich die geometrische Anordnung der β-Protonen in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene in der angenommenen Vorzugskonformation unterscheiden muß, denn die gefundene Methylprotonenkopplungskonstante $a^{H}_{CH_3}$ beim 1-Methylphenalenyl (2f) ist mit +16.661 MHz bei vergleichbarer Spindichte im Phenalenylsystem um den Faktor 2.5 größer als die β-Protonenkopplungskonstante des 1-sek.-Butylphenalenyls (6f) mit a^{H}_{β} = +6.69 MHz. Die β-Protonenkopplungskonstanten der anderen untersuchten offenkettig 1-substituierten Phenalenyle liegen zwischen diesen Werten (vgl. Tab. 11).

Die β-Protonenkopplungskonstanten für das 1-Ethylphenalenyl (2f) und das 1-Benzylphenalenyl (11f) sind in ihrer Größe sehr ähnlich, woraus zu schließen ist, daß hier die geometrische Anordnung der Alkylseitenkette in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene in der angenommenen Vorzugskonformation für beide Spezies sehr ähnlich sein muß (vgl. auch Abb. 77, berechnete Vorzugskonformation von 3f). Die β-Protonenkopplungskonstante des 1-n-Propylphenalenyls (4f) ist mit +10.913 MHz von ähnlicher Größe wie die β-Protonenkopplungskonstanten des 1-Methyl-, 1-Ethyl- bzw. des 1-Benzylphenalenyls, so daß auch für diese Spezies in der angenommenen Vorzugskonformation eine ähnliche Anordnung des Substituenten in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene angenommen werden muß (vgl. Abb. 77, berechnete Vorzugskonformation von 3f).

Die β-Protonenkopplungskonstanten des 1-Isopropylphenalenyls (5f) und des 1-sek.-Butylphenalenyls (6f) sind mit +8.38 MHz (5f) bzw. +6.69 MHz (6f, vgl. Tab. 11) wesentlich kleiner als die β-Protonenkopplungskonstanten der übrigen offenkettig 1-substituierten Phenalenyle. Die berechneten Vorzugskonformationen des 1-Isopropylphenalenyls (5f) sind in Abb. 77 wiedergegeben (Konformationen III A und III B). Hieraus ist ersichtlich, daß bei dieser Spezies das β-Proton praktisch in

der Phenalenylmolekülebene liegt, während für das 1-Methyl- und das 1-Ethylphenalenyl Vorzugskonformationen berechnet wurden, bei denen die β-Protonen nicht in der Phenalenylmolekülebene liegen (vgl. Abb. 77). Aufgrund der Größe der β-Protonenkopplungskonstante des 1-sek.-Butylphenalenyls (6f) wird auf eine dem 1-Isopropylphenalenyl (5f) ähnliche Vorzugskonformation des Substituenten in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene geschlossen.

Für das 1-Ethylphenalenyl (3f) sind keine γ-Protonenkopplungskonstanten nachweisbar, während beim 1-Benzylphenalenyl (11f) eine geringe Spindichte im Phenylring des Substituenten nachweisbar ist (+140 kHz, s. Abb. 63, sowie Tab. 3; eine Zuordnung zu Phenylringprotonen ist nicht möglich). Für das 1-Isopropylphenalenyl (5f) und das 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) wurden dagegen γ-Protonenkopplungskonstanten ermittelt (vgl. Tab. 11). Das positive Vorzeichen der γ-Protonenkopplungskonstanten zeigt, daß hier der wirksame Spintransfermechanismus die Spindelokalisation in die Alkylseitenkette sein muß, da für den Fall, daß die Spinpolarisation den wirksamen Spintransfermechanismus darstellt, ein negatives Vorzeichen für die γ-Protonenkopplungskonstante erwartet werden müßte (vgl. Abb. 13 und 14). Für das 1-Isopropylphenalenyl (5f) ergibt sich für die sechs γ-Protonen eine Kopplungskonstante von +0.31 MHz, während für das 1-sek.-Butylphenalenyl (6f) zwei positive γ-Kopplungskonstanten von +0.44 MHz und +0.17 MHz ermittelt wurden.Die größere γ-Protonenkopplungskonstante gehört zu den drei Methylprotonen des 1-sek.-Butylrestes in γ-Stellung, während die kleinere Kopplungskonstante den beiden CH_2-Protonen zugeordnet werden muß. Die sterische Anordnung des 1-sek.-Butylrestes in der angenommenen Vorzugskonformation muß damit so sein, daß die Methylgruppe eine für die Spindelokalisation günstigere Anordnung besitzt als die CH_2-Gruppe des Substituenten.

Beim 1-n-Propylphenalenyl (4f) ergibt sich in der Reihe der

offenkettig 1-substituierten Phenalenyle eindeutig ein negatives Vorzeichen für die γ-Protonenkopplungskonstante (a_{γ}^{H} = -0.495 MHz, vgl. Tab. 11) und eine δ-Protonenkopplungskonstante von a_{δ}^{H} = +0.147 MHz. Dieses Ergebnis zeigt, daß in diesem Fall der hyperkonjugative Spintransfermechanismus nicht dominierend ist, sondern daß das Auftreten von Spindichte an den Orten der γ- und δ-Protonen durch die Spinpolarisation zustandekommt.

In der Reihe der 1-cycloalkylsubstituierten Phenalenyle weisen die ermittelten β-Protonenkopplungskonstanten ein positives Vorzeichen auf, während die ermittelten γ-Protonenkopplungskonstanten sowohl positive als auch negative Vorzeichen aufweisen; für das 1-Cyclopentylphenalenyl (9f) und das 1-Cyclohexylphenalenyl (10f) wurden δ-Protonenkopplungskonstanten ermittelt (vgl. Tab. 12).

Phenalenyl	Nr.	a_{β}^{H} [MHz]	a_{γ}^{H} [MHz]	a_{δ}^{H} [MHz]
1-Cyclopropyl-	8f	+16.28	-0.74 +0.56	——
1-Cyclopentyl-	9f	+10.01	-0.58 +0.37	±0.12
1-Cyclohexyl-	10f	+ 8.08	+0.80 -0.80	-0.60

Tab. 12: Die durch ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen ermittelten β-, γ- und δ-Protonenkopplungskonstanten der 1-cycloalkylsubstituierten Phenalenyle (Phenalenyle des Typs I)

Die Größe der ß-Protonenkopplungskonstanten des 1-Cyclopropylphenalenyls (8f) von a_{β}^{H} = +16.28 MHz läßt sich erklären, wenn für diese Spezies eine energiearme Vorzugskonformation angenommen wird, in der der Winkel θ_{β}^{H} = 0° beträgt (s. Abb. 78). Für diesen Winkel ist eine maximale π-σ-Delokalisation möglich, die zu hoher Spindichte am Ort des ß-Protons führt und damit den hohen Wert der ß-Protonenkopplungskonstanten erklärt (vgl. Abschnitt 3.4.3).

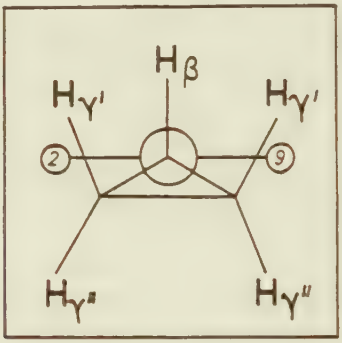


Abb. 78: angenommene energieärmste Vorzugskonformation des 1-Cyclopropylphenalenyls (8f).

Aufgrund der sterischen Anordnung des Cyclopropylrestes ergeben sich zwei Paare von jeweils äquivalenten γ-Protonen. Für die beiden exo-ständigen γ-Protonen ist offenbar die sterische Anordnung gegeben, daß hier die π-σ-Spindelokalisation den dominierenden Beitrag zum Spintransfermechanismus darstellt. Diese beiden γ-Protonen liegen nahezu in der koplanaren "W"-Anordnung vor, die einen hyperkonjugativen Spintransfermechanismus begünstigt, weshalb diesen γ-Protonen die positive Kopplungskonstante mit a_{γ}^{H} = +0.56 MHz zugeordnet wird. Die beiden endo-ständigen γ-Protonen liegen dagegen in der "anti-W"-Anordnung vor, für die eine negative γ-Protonenkopplungskonstante von a_{γ}^{H} = -0.74 MHz ermittelt wurde, die auf die Dominanz der Spin-

polarisation beim Spintransfer zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 3.4.3.).

Für das 1-Cyclopentylphenalenyl (9f) und das 1-Cyclohexylphenalenyl (10f) werden ebenfalls positive ß-Protonenkopplungskonstanten gefunden, deren Beträge aber im Vergleich zum 1-Cyclopropylphenalenyl (8f) wesentlich kleiner sind. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß hier die Substituenten Vorzugskonformationen einnehmen, bei denen der Winkel $\theta_{\beta}^{H} > 0^{o}$ ist und damit der direkte hyperkonjugative Spintransfer zu den ß-Protonen geringer ist als für eine Konformation mit $\theta_{\beta}^{H} = 0^{o}$.

Für das 1-Cyclopentylphenalenyl (9f) werden ebenfalls zwei verschiedene γ-Protonenkopplungskonstanten mit unterschiedlichem Vorzeichen gefunden, deren Beträge allerdings im Vergleich zum 1-Cyclopropylphenalenyl (8f) etwas kleiner sind, was auf den größeren Winkel θ_{β}^{H} zurückzuführen ist.

Für die kleine, an der Grenze der Nachweisbarkeit liegende δ-Protonenkopplungskonstante (a_{δ}^{H} = 120 kHz) konnte mit GENERAL TRIPLE-Messungen das Vorzeichen nicht eindeutig bestimmt werden, so daß für diese Protonensorte keine Aussage über den Spintransfermechanismus gemacht werden kann.

In der für das 1-Cyclohexylphenalenyl (10f) angenommenen Vorzugskonformation liegt der Cyclohexanring in der Sesselform vor, wobei sich das Phenalenylsystem in einer äquatorialen Position bezüglich des Cyclohexylrestes befindet. Aus sterischen Gründen wird diese Konformation gegenüber einer axialen Anordnung des Phenalenylsystems begünstigt sein. Wie aus den GENERAL TRIPLE-Messungen am 1-Cyclohexylphenalenyl (10f) hervorgeht, gehören zu dem Linienpaar für die vier γ-Protonen jeweils zwei Paare von γ-Protonen mit unterschiedlichem Vorzeichen. Außerdem wurde eine relativ große, negative δ-Protonenkopplungskonstante von a_{δ}^{H} = -0.60 MHz ermittelt, die nicht vier, sondern zwei δ-Protonen zuzuordnen ist.

Dieses Ergebnis läßt sich interpretieren, wenn für die vier γ-Protonen angenommen wird, daß sich jeweils zwei γ-Protonen in einer für die direkte Spindelokalisation günstigen Anordnung befinden, während für die anderen beiden γ-Protonen die Spinpolarisation dominierend ist. Für die δ-Protonen gilt, daß hier aus sterischen Gründen zwei der vier δ-Protonen in einer für den hyperkonjugativen Spintransfer günstigen Anordnung sind, während die sterische Anordnung der beiden anderen δ-Protonen für einen Spintransfer so ungünstig sein muß, daß für diese Protonen keine Spindichte nachweisbar ist.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten phenylsubstituierten Phenalenylen - 1-Phenylphenalenyl (12f) und 2-Phenylphenalenyl (16f) - wurden jeweils kleine Kopplungskonstanten ermittelt, die eindeutig den Protonen des Phenylsubstituenten zuzuordnen sind.

Unter der Annahme, daß das gesamte Molekül annähernd planar ist, ergibt sich für die Kopplungskonstanten der Protonen eines Phenylrestes an einem Zentrum mit positiver Spindichte folgende Reihenfolge:

$$|a_p^H| > |a_o^H| >> |a_m^H|$$

wobei für die Vorzeichen der Kopplungskonstanten gilt:

$$a_p^H,\ a_o^H < 0 < a_m^H.$$

Ist der Phenylsubstituent infolge sterischer Hinderung um einen Winkel θ gegenüber der Ebene des Grundkörpers verdrillt, wird mit wachsendem θ der Spintransfer in den Phenylring erschwert, wodurch die Beträge der Kopplungsparameter der Phenylringprotonen mit wachsendem Verdrillungswinkel θ proportional zu $\cos^2\theta$ abnehmen sollten /18/. Für aromatische Kohlenwasserstoffradikalionen mit hochverdrill-

ten Phenylsubstituenten wurde jedoch beobachtet, daß der meta-Protonenkopplungsparameter (a_m^H) mit zunehmender Verdrillung dem Betrage nach den ortho- und para-Kopplungsparametern (a_o^H, a_p^H) vergleichbar wird (im Falle des Rubrens mit zwei periständigen Phenylringen ist $a_m^H > a_o^H, a_p^H$). Dieser Effekt wird in Analogie zur Methylhyperkonjugation als Phenylhyperkonjugation bezeichnet. Hierbei wird eine direkte Delokalisation positiver Spindichte aus dem π-Elektronensystem des Grundkörpers in die 1s-Orbitale der meta-Protonen angenommen, wodurch die meta-Protonenkopplungskonstante proportional zu $\sin^2\theta$ zunimmt, während die Beträge der ortho- und para-Protonenkopplungskonstanten nicht zunehmen sollten /18/.

Für die Phenylringprotonen der beiden Phenylphenalenyle wurden die in Tab. 13 enthaltenen Kopplungskonstanten ermittelt:

Phenalenyl	Nr.	a_o^H [MHz]	a_p^H [MHz]	a_m^H [MHz]
1-Phenyl-	12f	-1.520	-1.283	+0.932
2-Phenyl-	16f	+0.63	+0.63	-0.25

Tab. 13: Kopplungskonstanten der Phenylprotonen der beiden Phenylphenalenyle 12f und 16f.

Beim 2-Phenylphenalenyl (16f) wird für die Kopplungskonstanten der Phenylprotonen die konventionelle Reihenfolge

$$|a_o^H| \approx |a_p^H| > |a_m^H|$$

gefunden. Hieraus ergibt sich, daß der Phenylsubstituent in der 2-Position des Phenalenylsystems gegenüber der

Phenalenylmolekülebene nicht verdrillt ist oder nur einen sehr kleinen Verdrillungswinkel aufweisen wird, und daß damit die Phenylhyperkonjugation nicht nachgewiesen werden konnte. Da sich der Phenylrest in einer Position kleiner, negativer Spindichte (2-Position) befindet, weisen die ortho- und para-Kopplungskonstanten ein positives Vorzeichen auf, während die meta-Kopplungskonstante ein negatives Vorzeichen aufweist.

Beim 1-Phenylphenalenyl (12f) wird für die Kopplungskonstanten der Phenylprotonen folgende Reihenfolge gefunden:

$$|a_o^H| > |a_p^H| > |a_m^H|$$

Hieraus wird auf eine erhebliche Verdrillung des Phenylsubstituenten im 1-Phenylphenalenyl (12f) geschlossen, denn für das 9,10-Diphenylanthracenradikalanion - das wesentliche Strukturelemente des 1-Phenylphenalenyls (12f) aufweist - wurde dieselbe Abfolge der Phenylprotonenkopplungskonstanten ermittelt. Für das 9,10-Diphenylanthracenradikalanion konnten hohe Verdrillungswinkel der Phenylsubstituenten zweifelsfrei nachgewiesen werden /18/. Dies deutet auf einen erheblichen Anteil an Phenylhyperkonjugation beim Spintransfer in den Phenylring des 1-Phenylphenalenyls (12f) hin, der nur durch eine starke Verdrillung des Substituenten in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene zu erklären ist.

5.2. Phenalenylradikale des Typs II und des gemischten Typs

Da sich die Alkylsubstituenten der Phenalenyle des Typs II in einer Position kleiner, negativer Spindichte befinden, besitzen die ermittelten β-Protonenkopplungskonstanten entgegengesetztes (negatives) Vorzeichen gegenüber den β-Protonenkopplungskonstanten der Phenalenyle des Typs I. Ebenfalls negatives Vorzeichen wird für die Kopplungskon-

stanten der ß-Protonen der Substituenten in der 2-Position der Phenalenyle des gemischten Typs gefunden. Ein Vergleich der Quotienten der entsprechenden ß-Protonenkopplungskonstanten der Phenalenyle der Typen I und II ergibt sehr ähnliche Werte, vgl. Tab. 14.

Substituent	Position 1 $a^H_{ß1}$ [MHz]	Position 2 $a^H_{ß2}$ [MHz]	Quotient $a^H_{ß1}/a^H_{ß2}$
Methyl-	+16.672	-4.94	-3.37
Ethyl-	+12.047	-3.85	-3.13
Isopropyl-	+ 8.38	-2.48	-3.38

Tab. 14: Vergleich der ß-Protonenkopplungskonstanten der Phenalenyle des Typs I und des Typs II und deren Quotienten.

Hieraus wird - bei nicht veränderter Spindichteverteilung im Phenalenylsystem - auf prinzipiell sehr ähnliche sterische Anordnungen der Substituenten bei den Phenalenylen des Typs I und II geschlossen. Daraus ergibt sich, daß bei den Phenalenylen des Typs II die angenommenen Vorzugskonformationen der Substituenten bezüglich der Phenalenylmolekülebene für diese Spezies sehr ähnlich zu denen des Typs I sein müssen. Aufgrund der ermittelten Vorzeichen der Kopplungskonstanten ist für die ß-Protonen der direkte hyperkonjugative Spintransfermechanismus in die Alkylseitenketten der Phenalenyle des Typs II dominierend, während die Spinpolarisation zu vernachlässigen ist.

Für die γ-Protonenkopplungskonstanten des 2-Ethylphenalenyls (14f) und des 2-Isopropylphenalenyls (15f) wurden positive Vorzeichen ermittelt (+0.30 MHz für 14f und +0.15 MHz für 15f).

Aus dem positiven Vorzeichen der γ-Kopplungskonstanten ergibt sich, daß hier die Spinpolarisation den dominierenden Beitrag zum Spintransfer zu den Orten der γ-Protonen liefert.

Für die beiden isomeren Dimethylphenalenyle - das 1,2-Dimethylphenalenyl (18f) und das 2,4-Dimethylphenalenyl (17f) - als Vertreter der Phenalenyle des gemischten Typs ergibt sich aus den EPR-, ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen hinsichtlich der ermittelten Kopplungsparameter kein generell anderes Verhalten als es für die 1- bzw. 2-monosubstituierten Methylphenalenyle festgestellt wurde (vgl. Tab. 1).

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen in flüssigen Kristallen mit nematischer Mesophase bzw. in smektischer A-Phase konnte allerdings gezeigt werden, daß das untersuchte 1,2-Dimethylphenalenyl (18f) zweifelsfrei die erwartete Struktur aufweist, denn durch die Synthese des Dimethylphenalens als Isomerengemisch verschiedener strukturisomerer Spezies war zunächst die eindeutige Struktur des Phenalenylradikals nicht festlegbar. Neben den Ergebnissen der ^{1}H-NMR-Untersuchungen (vgl. Abschnitt 4.3.2) zeigen die Messungen in anisotroper Phase, bei der die radikalischen Spezies mit einer Vorzugsorientierung in den flüssigen Kristall eingebettet sind, daß im Fall des 1,2-Dimethylphenalenyls (18f) eine Spezies vorliegt, bei der die beiden Methylgruppen benachbart zueinander stehen. Aus der Tatsache, daß bei den GENERAL TRIPLE-Messungen alle Linien einen ausgeprägten TRIPLE-Effekt zeigen, geht außerdem hervor, daß nur eine einzige radikalische Spezies vorliegen kann, so daß hiermit auszuschließen ist, daß der Isomerisierungsprozeß im substituierten Phenalen unter Methylgruppenwanderung stattfindet, oder daß bei der Synthese die GRIGNARD-Verbindung nicht nur an der Carbonylgruppe des 2-Methylphenalenons (13d) angreift.

Wie die ausgeprägte Inäquivalenz der Kopplungsparameter des 1,2-Dimethylphenalenyls (18f) und des 2,4-Dimethylphenalenyls (17f) in anisotroper Phase zeigt, liegen hier radikalische Spezies vor, die nicht paralell mit einer der Methylbindungsachsen zum Direktor des flüssigen Kristalls in die nematische Phase eingebettet sein können. Das isomere 1,5-Dimethylphenalenyl, das eine solche Vorzugsorientierung aufweisen würde, konnte nicht nachgewiesen werden.

6. Experimenteller Teil

6.1. Instrumentation

Die Massenspektren wurden mit Spektrometern des Typs CH5-DF, MAT 711 bzw. MAT 112S der Fa. VARIAN MAT aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoß mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV für Übersichtsspektren bzw. von 15 - 30 eV für die Registrierung des Molmassenbereiches zur Bestimmung des Isotopenmarkierungsgrades. Übersichtsspektren wurden mit einem Galvanometerschreiber registriert, während die Spektren mit verminderter Elektronenenergie mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet wurden.

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten VARIAN XL 100 bzw. BRUKER WH 270 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente in der Regel $CDCl_3$.

Die EPR-Messungen wurden mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12 X, 125 kHz Feldmodulation) in Verbindung mit einem AEG-Kernresonanzfeldmesser und einem BRUKER-Elektronenresonanzspektrometer (ER 220 D) durchgeführt.

Die Aufnahme der ENDOR- und TRIPLE-Spektren erfolgte mit dem AEG bzw. mit dem BRUKER-Gerät in Kombination mit einem in dieser Arbeitsgruppe gebauten ENDOR-Zusatz /57/. Die Einstellung der Messtemperatur erfolgte mit Hilfe eines temperierbaren Stickstoffstromes (Temperiereinrichtungen von AEG bzw. BRUKER). Die ENDOR- und TRIPLE-Spektren wurden mit einer digitalen Speichereinheit (NICOLET 1174) kumuliert.

6.2. Darstellung der Verbindungen

Über die Darstellung literaturbekannter Verbindungen wird nur berichtet, wenn sich Abweichungen von den Literaturdaten ergaben, oder wenn die Synthese anders als in der Literatur erfolgte.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert, sie wurden mit einem Schmelzpunktapparat nach TOTTOLI bestimmt. Die Analysen wurden nach der Methode nach PREGL im Mikrolabor des Inst. für Organ. Chemie der FU Berlin durchgeführt.

α-substituierte (1-Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester (1a, 13a - 17a)

Zu einer Lösung einer äquivalenten Menge Natrium (10% Überschuß) in abs. Ethanol wird unter Rühren und Rückfluß der entsprechend substituierte Malonester getropft. Die Reaktionsmischung wird noch eine halbe Stunde gekocht und danach eine weitere Stunde gerührt. Zu der bei Raumtemperatur gerührten Mischung wird eine äquivalente Menge α-Chlormethylnaphthalin - gelöst in abs. Ethanol - getropft. Die eintretende Reaktion ist leicht exotherm. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch 1.5 Stunden am Rückfluß gekocht, und anschließend wird ein Teil des Ethanols bei Normaldruck abdestilliert. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird in halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Die Mischung wird mit Ether extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Die so erhaltenen α-substituierten (1-Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester 1a, 13a - 17a ergeben korrekte MS- und ^{1}H-NMR-Spektren. Die Summenformeln, Molgewichte und Siedepunkte der α-substituierten 1-(Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester (1a, 13a - 17a) sind in der Tab. 15 aufgeführt.

α-substituierte 1-(Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	Nr.	Summenformel	Molgewicht (g/mol)	Siedepunkt [°C]
α-(1-Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	1a	$C_{18}H_{20}O_4$	300.4	$140^{0.2}$
D,L-α-Methyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	13a	$C_{19}H_{22}O_4$	314.4	$148^{0.1}$
D,L-α-Ethyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	14a	$C_{20}H_{24}O_4$	328.4	$158^{0.13}$
D,L-α-Isopropyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	15a	$C_{21}H_{26}O_4$	342.4	$150^{0.04}$
D,L-α-Phenyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	16a	$C_{24}H_{24}O_4$	376.5	$161^{0.13}$
D,L-α-Methyl-α-(2-methyl-1-methylnaphthyl)-malonsäurediethylester	17a	$C_{20}H_{24}O_4$	328.4	$162^{0.2}$

Tab. 15: Summenformeln, Molgewichte und Siedepunkte der α-substituierten (1-Methylnaphthyl)-malonsäurediethylester 1a, 13a - 17a.

α-substituierte (1-Methylnaphthyl)-malonsäuren (1b, 13b - 17b)

Eine Lösung des entsprechenden Esters in Ethanol wird mit einem Überschuß an wässriger KOH-Lösung versetzt und zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit

Wasser versetzt und mit conc. HCl angesäuert. Die ausgefallene Dicarbonsäure wird mit Ether extrahiert, die org. Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer fallen die Dicarbonsäuren entweder als farblose, hochviskose Öle oder als farblose Feststoffe an, die ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden. Aus der Tab. 16 sind die Summenformeln, Molgewichte und die Schmelzpunkte der α-substituierten (1-Methylnaphthyl)-malonsäuren 1b, 13b - 17b zu entnehmen.

α-substituierte (1-Methylnaphthyl)-malonsäuren	Nr.	Summenformel	Molgewicht (g/mol)	Schmelzpunkt (°C)
α-(1-Methylnaphthyl)-malonsäure	1b	$C_{14}H_{12}O_4$	244.2	226
α-Methyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäure	13b	$C_{15}H_{14}O_4$	258.3	150
α-Ethyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäure	14b	$C_{16}H_{16}O_4$	272.3	128
α-Isopropyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäure	15b	$C_{17}H_{18}O_4$	286.3	116
α-Phenyl-α-(1-methylnaphthyl)-malonsäure	16b	$C_{19}H_{16}O_4$	308.3	öl
α-Methyl-α-(2-methyl-1-methylnaphthyl)-malonsäure	17b	$C_{16}H_{16}O_4$	272.3	154

Tab. 16: Summenformeln, Molgewichte und Schmelzpunkte der α-substituierten (1-Methylnaphthyl)-malonsäuren 1b, 13b - 17b.

α-substituierte β-(1-Naphthyl)-propionsäuren (1c, 13c - 17c)

Die α-substituierten (1-Methylnaphthyl)-malonsäuren (1b, 13b - 17b) werden in einem 250 ml Kolben auf 180 - 190° C erhitzt, bis die Kohlendioxidentwicklung aufhört. Gegen Ende der Reaktion wird ein leichtes Vakuum angelegt, um die Reaktion zu vervollständigen. Das erhaltene, leicht gelbe Rohprodukt wird nach dem Abkühlen in Hexan aufgenommen und darin umkristallisiert. Die erhaltenen α-substituierten β-(1-Naphthyl)-propionsäuren fallen so als farblose Kristalle an. Die Ausbeuten lagen zwischen 98% (1c) und 58% (17c). Die Summenformeln, Molgewichte, sowie die Schmelzpunkte und Analysendaten der Carbonsäuren sind in Tab. 17 enthalten.

β-(1-Naphthyl)-propionsäure-carboxyl-^{13}C

Die Synthesen von 2-(α-Naphthyl)ethanol und 2-(α-Naphthyl)-bromethan wurden in der Literatur bereits beschrieben und wurden wie dort angegeben durchgeführt /46, 47/.

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden 14.11 g 2-(α-Naphthyl)-bromethan (0.06 mol) mit 1.46 g Magnesiumspänen (0.06 mol) in abs. THF zur Reaktion gebracht.

Die weitere Umsetzung der metallorganischen Komponente mit $^{13}CO_2$ wird in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt, die für derartige Umsetzungen geeignet ist und schon in der Literatur beschrieben wurde /58/, vgl. Abb. 79.

Der Kolben 11 (vgl. Abb. 79) mit der GRIGNARD-Reaktionslösung wird mit Hilfe von Kugelschliff-Übergangsstücken an die Carbonisierungsapparatur angeschlossen. Das Reaktionsgemisch kann bei Bedarf mit Hilfe eines vakuumdichten

α-substituierte β-(1-Naphthyl)-propionsäure	Nr.	Summenformel	Molgewicht (g/mol)	Schmelzpunkt (°C)	Analyse (%) Ber. C Gef. C	Ber. H Gef. H
β-(1-Naphthyl)- propionsäure	1c	$C_{13}H_{12}O_2$	200.2	156	77.98 77.66	6.04 6.16
D,L-α-Methyl-β-(1-naphthyl)-propionsäure	13c	$C_{14}H_{14}O_2$	214.3	87	78.48 77.83	6.59 6.69
D,L-α-Ethyl-β-(1-naphthyl)-propionsäure	14c	$C_{15}H_{16}O_2$	228.3	82	78.92 78.94	7.06 7.28
D,L-α-Isopropyl-β-(1-naphthyl)-propionsäure	15c	$C_{16}H_{19}O_2$	243.3	123	79.31 79.66	7.49 7.42
D,L-α-Phenyl-β-(1-naphthyl)-propionsäure	16c	$C_{19}H_{16}O_2$	276.3	106	82.56 82.74	5.84 5.88
D,L-α-Methyl-β-(2-methyl-1-methylnaphthyl)-propionsäure	17c	$C_{15}H_{16}O_2$	228.3	100	78.92 78.87	7.06 7.23

Tab.17: Summenformeln, Molgewichte, Schmelzpunkte und Analysendaten der Carbonsäuren 1c, 13c - 17c.

Rührers aus V2A-Stahl gerührt werden.

10 g $BaCO_3$-^{13}C (0.05 mol, Isotopengehalt> 98%) befinden sich in dem ERLENMEYER-kolben (9), darüber im Tropftrichter (8) sind 100 ml conc. H_2SO_4. In dem Zwischenstück (7) befindet sich etwas Trockenmittel. Das Manometer (6) ist mit Quecksilber gefüllt. Bei geschlossenem Hahn 5 wird über den Hahn 1 mit einer Ölpumpe die gesamte Apparatur evakuiert ($p< 0.1$ mbar). Durch Beobachten des Manometers kann auf Dichtigkeit der Apparatur geschlossen werden. Durch vorsichtige tropfenweise Zugabe der conc. H_2SO_4 zu dem $BaCO_3$-^{13}C wird das $^{13}CO_2$ entwickelt und in der Kühlfalle (10) mit fl. Stickstoff eingefroren. Die Entwicklung und das Abfangen des Gases kann mit dem Manometer gut verfolgt werden. Nachdem das gesamte $^{13}CO_2$ in die Kühlfalle einkondensiert ist, wird die GRIGNARD-Reaktionslösung ebenfalls mit fl. Stickstoff eingefroren und danach die gesamte Apparatur bei geöffnetem Hahn 5 und geschlossenem Hahn 4 evakuiert. Die GRIGNARD-Lösung wird bei geschlossenem Hahn 5 wieder aufgetaut und gerührt, um gelöste Fremdgase freizusetzen, anschließend wieder eingefroren und erneut evakuiert. Der Vorgang des Auftauens, Entgasens, wieder Einfrieren und Abpumpens wird noch zweimal wiederholt. Nach Schließen von Hahn 1 wird die GRIGNARD-Lösung auf -50 bis -40 °C erwärmt, so daß sie kräftig gerührt werden kann. Durch vorsichtiges Entfernen des DEWAR-gefäßes der $^{13}CO_2$-Kühlfalle und Öffnen des Hahns 4 wird das $^{13}CO_2$ freigesetzt und reagiert mit der GRIGNARD-Reaktionslösung. Der Druckanstieg bei der Freisetzung des Gases kann am Manometer verfolgt werden. Ist alles $^{13}CO_2$ aus der Kühlfalle sublimiert, wird der Reaktionskolben erneut mit fl. Stickstoff eingefroren, um alles $^{13}CO_2$ in den Kolben zu kondensieren. Bei geschlossenem Hahn 5 wird das Gemisch wieder auf -50 °C erwärmt und noch einige Zeit gerührt. Anschliessend wird belüftet und mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Die etherische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden eingeengt und dreimal mit 50 ml 1N NaOH extrahiert.

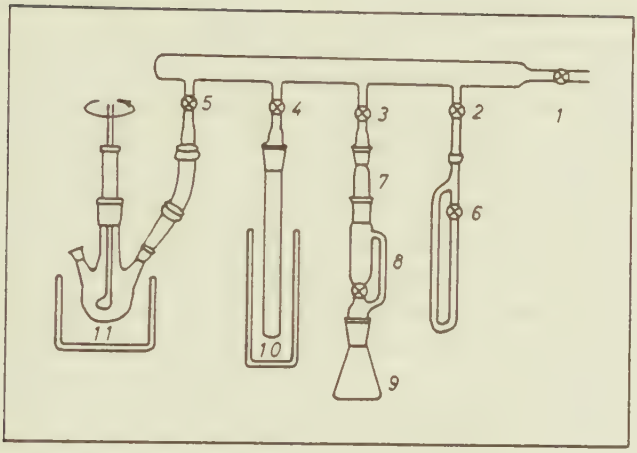


Abb. 79: Carbonisierungsapparatur zur Darstellung von β-(1-Naphthyl)-propionsäure-carboxyl-13C.

Die wässrige Phase wird mit konz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuert, wobei die Carbonsäure als weiße Masse ausfällt. Die wässrige Phase wird erneut mit Ether extrahiert, die Etherphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum werden 8.1 g Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert..
Ausbeute: 7.8 g (78% d. Th.), Schmelzp.: 156 °C (Lit.-Schmelzp.: 156 °C für die unmarkierte Substanz). Isotopenmarkierungsgrad (lt. MS): 98.5%.

Phenalenonsynthese (1d, 13d - 17d)

In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Trockenrohr wird die α-substituierte β-(1-Naphthyl)-propionsäure vorgelegt und mit der zehnfachen molaren Menge Zinn(IV)-chlorid versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 120°C

erhitzt. Die Carbonsäure löst sich dabei auf. Nach etwa einer Stunde scheidet sich aus der Lösung ein dunkler Feststoff ab, in dem praktisch alles Produkt vorhanden ist. Das Zinn(IV)chlorid enthält nur wenige Prozent Phenalenon, das nach Hydrolyse durch Extraktion erhalten werden kann. Die abgekühlte Lösung wird abdekantiert, der Feststoff wird mit Wasser gewaschen und in Aceton gelöst. Die Lösung wird mit Aktivkohle gekocht, heiß filtriert, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Benzol aufgenommen, mit Wasser versetzt, die org. Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit Benzol extrahiert. Nach Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion wird die benzolische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform aufgenommen und an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Chloroform). Die Phenalenone können so DC- und analysenrein isoliert werden. Die Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte, Schmelzpunkte und Analysendaten der Phenalenone 1d, 13d - 17d sind in Tab. 18 enthalten.

Phenalene des Typs I (2e - 12e)

Die Reaktionen zur Darstellung der substituierten Phenalene des Typs I (2e - 12e) werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird die Appparatur mit Reinst-Stickstoff gespült. Für die Umsetzungen mit kleineren Substanzmengen (Vorversuche, Umsetzungen mit isotopenmarkierten Substanzen) wird ein 100 ml Dreihalskolben verwendet.

Das entsprechende Halogenid wird mit einer äquivalenten Menge Magnesiumspänen in abs. Ether zur Reaktion gebracht. Zu der so bereiteten GRIGNARD-Lösung wird das Phenalenon - gelöst in einer Mischung aus abs. Benzol und abs. Ether

Phenalenon	Nr.	Ausbeute[+] (%)	Summenformel	Molgewicht (g/mol)	Schmelzpunkt (°C)	Analyse(%) Ber. C Ber. H Gef. C Gef. H
Phenalenon*	1d	44.0	$C_{13}H_8O$	180.0	156	86.65 4.47 86.02 4.67
2-Methylphenalenon	13d	42.3	$C_{14}H_{10}O$	194.2	50	86.57 5.19 86.55 5.32
2-Ethylphenalenon	14d	69.3	$C_{15}H_{12}O$	208.3	61	86.51 5.81 86.49 6.02
2-Isopropylphenalenon	15d	42.1	$C_{16}H_{14}O$	222.3	61	86.45 6.35 86.39 6.28
2-Phenylphenalenon	16d	13.0	$C_{19}H_{12}O$	256.3	114	89.04 4.72 89.18 4.80
2,4-Dimethylphenalenon	17d	59.9	$C_{15}H_{12}O$	208.3	56	86.51 5.81 86.89 5.91

Tab. 18: Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte, Schmelzpunkte und Analysendaten der Phenalenone 1d, 13d - 17d.

[+]Bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure.

*Die Ausbeute des ^{13}C-markierten Phenalenons lag ebenfalls bei 44%. Der Schmelzp. wurde zu 156° bestimmt.

(1:1) - bei Raumtemperatur unter Rühren getropft. An der Eintropfstelle fällt im allgemeinen ein Niederschlag aus, der sich aber sofort wieder löst. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe des Ketons noch einige Zeit gerührt, dann schnell mit Eis/Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein rotbraunes Öl, das sofort an Kieselgel/Benzol säulenchromatographisch weiterverarbeitet wird. Aus der Tab. 19 sind die Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte und die Analysendaten der so hergestellten Phenalene zu entnehmen.

Phenalen	Nr.	Ausbeute [%]	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Analyse Ber. C Gef. C	Ber. H Gef. H
1-Methyl-	2e	12.3	$C_{14}H_{12}$	180.2	93.32 93.51	6.71 6.67
1-^{13}C-Methyl-	2e-^{13}C	15.0	$C_{13}{}^{13}CH_{12}$	181.2	—	
1-d_3-Methyl-	2e-d_3	14.8	$C_{14}H_9D_3$	183.2	—	
1-Ethyl-	3e	11.7	$C_{15}H_{14}$	194.3	92.73 92.91	7.26 7.34
1-n-Propyl-	4e	12.4	$C_{16}H_{16}$	208.3	92.26 92.39	7.74 7.89
1-Isopropyl-	5e	22.5	$C_{16}H_{16}$	208.3	92.26 92.00	7.74 8.16
1-sek.-Butyl-	6e	20.8	$C_{17}H_{18}$	222.3	91.84 91.89	8.16 8.29
1-tert.-Butyl-	7e	9.0	$C_{17}H_{18}$	222.3	91.84 91.28	8.16 8.48
1-Cyclopropyl-	8e	10.2	$C_{16}H_{14}$	206.3	—	
1-Cyclopentyl-	9e	21.3	$C_{18}H_{18}$	234.3	92.26 92.66	7.74 7.83
1-Cyclohexyl-	10e	17.3	$C_{19}H_{20}$	248.4	91.88 92.28	8.12 8.16
1-Benzyl-	11e	41.6	$C_{20}H_{16}$	256.3	93.75 93.36	6.25 6.57
1-Phenyl-	12e	11.3	$C_{19}H_{14}$	242.3	94.18 93.84	5.82 6.36

Tab. 19: Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte und Analysendaten der Phenalene 2e - 12e.

Phenalene des Typs II und des gemischten Typs (1e, 13e - 17e)

In einem 250 ml Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 80 ml abs. Ether vorgelegt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird die Apparatur mit trockenem Reinst-Stickstoff gespült. Unter Rühren und Kühlen wird das Aluminiumchlorid eingetragen, das hierbei in Lösung geht. Dazu wird soviel Lithiumaluminiumhydrid gegeben, daß das molare Verhältnis $AlCl_3/LiAlH_4$ 2.1/1 beträgt (bezogen auf das eingesetzte Phenalenon wird mit einem vierfachen Überschuß an $LiAlH_4$ gearbeitet). Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und das Phenalenon - gelöst in abs. Ether und abs. Benzol (1:1) - innerhalb von zwei Stunden zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung noch zwei Stunden weitergekocht, dann abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert; die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein Rohprodukt, das sofort an Kieselgel/Chloroform chromatographiert wird. Die erste Fraktion enthält das entsprechende Phenalen.Aus der Tab. 20 sind die Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte und die Analysendaten der Phenalene 1e, 13e - 17e zu entnehmen.

1,2-Dimethylphenalen (18e)

8.52 g Methyliodid (0.06 mol) werden mit 1.46 g Magnesiumspänen (0.06 mol) in abs. Ether zur Reaktion gebracht. Zu der Reaktionsmischung werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 2.91 g 2-Methylphenalenon (0.05 mol) - gelöst in abs. Ether/abs. Benzol (1:1) - getropft. Die Mischung wird nach beendeter Zugabe noch vier Stunden gekocht, dann ab-

Phenalen	Nr.	Ausbeute [%]	Summenformel	Molgewicht [g/mol]	Analyse Ber. C / Gef. C	Ber. H / Gef. H
Phenalen*	1e	54.7	$C_{13}H_{10}$	166.2	93.94 93.98	6.06 6.33
2-Methyl-	13e	43.8	$C_{14}H_{12}$	180.3	93.32 92.00	6.71 7.01
2-Ethyl-	14e	65.0	$C_{15}H_{14}$	194.3	92.73 92.41	7.26 7.72
2-Isopropyl-	15e	38.1	$C_{16}H_{16}$	208.3	92.26 92.71	7.74 8.32
2-Phenyl-	16e	61.9	$C_{19}H_{14}$	242.3	94.18 93.92	5.82 5.89
2,4-Dimethyl-	17e	68.6	$C_{15}H_{14}$	194.3	92.73 91.41	7.26 7.16

Tab. 20: Ausbeuten, Summenformeln, Molgewichte und Analysendaten der Phenalene 1e, 13e - 17e.

* Die Ausbeute des ^{13}C-markierten Phenalens beträgt 78%.

gekühlt und wie für die Phenalene des Typs I beschrieben aufgearbeitet.
Ausbeute: 0.53 g eines hellgelben Öls (18.3% d. Th.).
Analyse : C Ber. 92.73% H Ber. 7.26%
C Gef. 91.63% H Gef. 7.44%

7. Einheiten und Dimensionen

In der Regel wurden in dieser Arbeit SI-Einheiten verwendet.

Die Einheit für die magnetische Induktion B ist in SI-Einheiten das Tesla (T), die Umrechnung in die früher verwendete Einheit Gauß (G) ergibt sich aus:

$$1\ G = 10^{-4}\ T = 0.1\ mT \qquad (26)$$

Die Kopplungskonstanten wurden stets in MHz angegeben, da sich diese Größe direkt aus den ENDOR-Spektren ergibt. Für die Umrechnung der Kopplungskonstanten auf die Einheit Gauß gilt die Beziehung:

$$a\ \{Hz\} = \frac{g \cdot \mu_B}{h} \cdot a\ \{T\} \qquad (27)$$

mit g = 2.002319.

Ganz exakt ist diese Beziehung nicht, da hier der g-Faktor des freien Elektrons eingesetzt wurde, der resultierende Fehler ist aber im Vergleich mit der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen. Für die Umrechnung von Gauß in MHz ergibt sich somit:

1 G = 2.8025 MHz.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Spindichtetransfer in Alkylseitenketten von substituierten Phenalenylradikalen beschrieben. In einem allgemeinen Teil werden die theoretischen Grundlagen der angewandten Untersuchungsmethoden beschrieben sowie Modellvorstellungen, die Spindichteverteilungen in Alkylseitenketten von Radikalen beschreiben, vorgestellt.

Es werden die Synthesen einiger teils bekannter, teils nicht bekannter substituierter Phenalene - als die direkten Vorstufen der entsprechend substituierten Phenalenylradikale - beschrieben. Die Synthese dieser Vorstufen gelang durch die Darstellung einer Anzahl substituierter Phenalenone, die z.T. in der Literatur ebenfalls noch nicht beschrieben wurden. Im Falle des 1-Methyl-d_3-phenalenyls wurde eine spezifische Deuterierung vorgenommen; außerdem wurden das 1-Methyl-^{13}C-phenalenyl und das 1-^{13}C-Phenalenyl synthetisiert. Die substituierten Phenalene wurden als Isomerengemische charakterisiert, wobei allerdings gezeigt werden konnte, daß die entsprechenden substituierten Phenalenylradikale einheitliche Spezies darstellen.

Von allen Phenalenylradikalen wurden die EPR-Spektren registriert. Durch die ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Messungen wurden Größe und relatives Vorzeichen der Kopplungskonstanten der Phenalenylradikale bestimmt. Die ermittelten Kopplungskonstanten wurden Molekülpositionen zugeordnet, und mit diesen Daten wurden die experimentell erhaltenen EPR-Spektren simuliert.

Für einige radikalische Spezies wurden INDO-Berechnungen durchgeführt, wobei neben der Spindichteverteilung für diese Spezies auch energiearme Vorzugskonformationen ermittelt wurden. Es konnte eine Abhängigkeit der ermittelten β-, γ- und δ-Kopplungskonstanten von der angenommenen

Vorzugskonformation ermittelt werden.

Für 1-substituierte Phenalenylradikale mit β-Protonen wurden ausnahmslos durch die GENERAL TRIPLE-Messungen positive Werte für die β-Protonenkopplungskonstanten ermittelt, woraus sich ergibt, daß für diese Protonensorte die Spindelokalisation den entscheidenden Spintransfermechanismus darstellt. Die unterschiedlichen Beträge der ermittelten β-Protonenkopplungskonstanten konnten durch unterschiedliche Vorzugskonformationen des Alkylsubstituenten in Bezug auf die Phenalenylmolekülebene gedeutet werden.

Für Phenalenyle, bei denen γ- und δ-Protonenkopplungskonstanten nachgewiesen werden konnten, ergaben sich sowohl positive als auch negative Vorzeichen für die Kopplungskonstanten. Aus deren Größe und aus dem Vorzeichen konnte jeweils auf den dominierenden Spintransfermechanismus geschlossen werden.

Für die Phenylphenalenyle konnte gezeigt werden, daß im Falle des 2-Phenylphenalenyls die ermittelte konventionelle Reihenfolge der Kopplungskonstanten des Phenylrestes

$$|a_p^H| > |a_o^H| > |a_m^H|$$

gefunden wird, woraus auf eine weitgehende Planarität des Moleküls geschlossen wird. Beim 1-Phenylphenalenyl wird aus der veränderten Größe der Kopplungskonstanten des Phenylrestes

$$|a_o^H| > |a_p^H| > |a_m^H|$$

auf eine erhebliche Verdrillung des Phenylrestes gegenüber der Phenalenylmolekülebene geschlossen.

Durch die Einführung eines Substituenten in die 1-Position des Phenalenylsystems wird die Äquivalenz der Grundkörperprotonen an den Positionen kleiner Spindichte (2, 5 und 8) nur in zwei Fällen aufgehoben (1-tert.-Butylphenalenyl und 1-Phenylphenalenyl), während für die Grundkörperprotonen an den Positionen hoher Spindichte in der Regel drei bzw. vier Kopplungskonstanten nachgewiesen wurden konnten.

Bei den Phenalenylen des Typs II, bei denen sich ein Substituent an einer Position kleiner Spindichte befindet, bleiben die Grundkörperprotonen in den beiden unterschiedlichen Positionen jeweils äquivalent (eine Ausnahme bildet das 2-Phenylphenalenyl, für das zwei Protonensorten für die Positionen hoher Spindichte ermittelt wurden).

Die beiden Dimethylphenalenyle - als Vertreter der Phenalenyle des gemischten Typs - ergeben kein generell anderes Verhalten als für die 1- bzw. 2-substituierten Methylphenalenyle festgestellt wurde.

Die Einführung eines Substituenten in die 1-Position des Phenalenylsystems hat auf die Grundkörperprotonen einen größeren Einfluß als die Einführung eines Substituenten in die Position kleiner Spindichte.

Die vorliegende Arbeit zeigt in eindrucksvoller Weise, wie durch die Anwendung der ENDOR- und GENERAL TRIPLE-Spektroskopie tiefe Einblicke in Spintransfermechanismen in Alkylseitenketten von Radikalen gewonnen werden können. Gerade die Anwendung von Mehrfachresonanzmethoden bietet die Möglichkeit, selbst kleine Inäquivalenzen von scheinbar äquivalenten Kopplungskonstanten, sowie sehr kleine Kopplungen, die in den Bereich der EPR-Linienbreiten fallen, eindeutig zu detektieren.

9. Literaturverzeichnis

/1/ P. B. SOGO, M. NAGAZAKI, M. CALVIN, J. Chem. Phys. 26, 13423 (1957)

/2/ J. E. BENNETT, Proc. Chem. Soc. 1961, 144

/3/ F. GERSON, Helv. Chim. Acta 49, 1463 (1966)

/4/ R. BIEHL, M. PLATO, K. MÖBIUS, J. Chem. Phys. 63, 3515 (1975)

/5/ K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN, M. PLATO, Z. Naturforsch. 23A, 1626 (1968)

/6/ K. MÖBIUS, K.-P. DINSE, Chimia 26, 461 (1965)

/7/ H. R. FALLE, G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. 11, 299 (1966)

/8/ S. H. GLARUM, J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. 44, 2884 (1966)

/9/ H. HAUSTEIN, K. MÖBIUS, K.-P. DINSE, Z. Naturforsch. 24A, 1764 (1969)

/10/ H. R. FALLE, G. R. LUCKHURST, J. Magn. Res. 3, 161 (1970)

/11/ K.-P. DINSE, R. BIEHL, K. MÖBIUS, H. HAUSTEIN, Chem. Phys. Lett. 12, 399 (1971)

/12/ B. KIRSTE, H. KURRECK, Appl. Spectroscopy 34, 305 (1980)

/13/ R. BIEHL, W. LUBITZ, K. MÖBIUS, M. PLATO, J. Chem. Phys. 66, 2074 (1977)

/14/ N. L. BAULD, J. D. McDERMED, Ch. E. HUDSON, Y. S. RIM, J. ZOELLER, R. D. GORDON, J. S. HYDE, J. Am. Chem. Soc. 91, 6666 (1967)

/15/ I. C. LEWIS, L. S. SINGER, J. Phys. Chem. 73, 215 (1969)

/16/ W. BROSER, H. KURRECK, S. OESTREICH-JANZEN, G. SCHLÖMP, H.-J. FEY, B. KIRSTE, Tetrahedron 35, 1159 (1979)

/17/ R. BIEHL, Ch. HASS, H. KURRECK, W. LUBITZ, S. OESTREICH, Tetrahedron 34, 419 (1978)

/18/ R. BIEHL, Dissertation, FU Berlin, 1974,
U. MENNENGA, Dissertation, FU Berlin, 1976,
R. BIEHL, K.-P. DINSE, K. MÖBIUS, M. PLATO, H. KURRECK, U. MENNENGA, Tetrahedron 29, 363 (1973),
R. BIEHL, K. HINRICHS, H. KURRECK, W. LUBITZ, U. MENNENGA, K. ROTH, J. Am. Chem. Soc. 99, 4278 (1977)

/19/ L. KEVAN, L. D. KISPERT, "Electron Spin DOUBLE Resonance Spectroscopy" John Wiley & Sons New York (1976)
L. H. FREED in: "Multiple Electron Resonance Spectroscopy (M. M. DORIO, J. H. FREED, Eds.), Plenum, New York, (1979)

/20/ J. S. HYDE, A. H. MAKI, J. Chem. Phys. 40, 3117 (1964)

/21/ H. R. FALLE, G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. 11, 299 (1966)

/22/ G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. 11, 205 (1966)

/23/ A. CARRINGTON, G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. 8, 401 (1964)

/24/ H. C. LONGUET-HIGGINS, G. R. LUCKHURST, Mol. Phys. 8, 613 (1964)

/25/ S. H. GLARUM, J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. 44, 2884 (1966)

/26/ K. H. HAUSSER, H. BRUNNER, J. C. JOCHIMS, Mol. Phys. 10, 253 (1966)

/27/ A. CARRINGTON, H. C. LONGUET-HIGGINS, Mol. Phys. 5, 447 (1962)

/28/ K.-P. DINSE, R. BIEHL, K. MÖBIUS, J. Chem. Phys. 61, 4335 (1974)

/29/ R. BIEHL, M. PLATO, K. MÖBIUS, J. Chem. Phys. 63, 3515 (1975)

/30/ B. KIRSTE, H. KURRECK, H.-J. FEY, Ch. HASS, G. SCHLÖMP, J. Am. Chem. Soc. 101, 7457 (1979)

/31/ H. M. McCONNELL, J. STRATHDEE, Mol. Phys. 2, 129 (1959)

/32/ A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. 3, 233 (1960)

/33/ R. S. MULLIKEN, C. A. RIEHE, W. G. BROWN, J. Am. Chem. Soc. 63, 41 (1941)

/34/ J. P. COLPA, E.de BOER, Phys. Lett. 5, 225 (1963)
J. P. COLPA, E.de BOER, Mol. Phys. 7, 333 (1963/64)

/35/ H. C. HELLER, H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960)

/36/ A. HORSFIELD, J. R. MORTON, B. H. WHIFFEN, Mol. Phys. 4, 425 (1961)

/37/ G. A. RUSSELL, J. J. McDONNELL, P. R. WHITTLE, R. S. GIVENS, R. G. KESKE, J. Am. Chem. Soc. 93, 1452 (1971)

/38/ T. KAWAMURA, M. MATSUNAGA, T. YONEZAWA, J. Am. Chem. Soc. 100, 92 (1978)

/39/ D. GRILLER, E. C. HORSWILL, K. U. INGOLD, Mol. Phys. 27, 1117 (1974)

/40/ G. R. UNDERWOOD, V. L. VOGEL, J.A. JORIO, Mol. Phys. 25, 1093 (1973)

/41/ M. BARFIELD, J. Phys. Chem. 74, 621 (1970)

/42/ L. F. FIESER, F. C. NOVELLO, J. Am. Chem. Soc. 62, 1855 (1940)

/43/ J. W. COCK, C. L. HEWETT, Soc. 1934, 365

/44/ F. MAYER, A. SIEGLITZ, Chem. Ber. 55, 1835 (1922)

/45/ P. BUU-HOI, P. CAGNIANT, Compt. rend. 214, 315 (1942)

/46/ R. HOCH, Bull. Soc. Chim. 5, 268 (1938)

/47/ J. W. PELLETIER, D. M. LOCKE, J. Am. Chem. Soc. 79, 4531 (1957)

/48/ L. C. CRAIG, W. A. JACOBS, G. J. LAVIN, J. Biol. Chem. 139, 277 (1941)

/49/ R. M. PAGNI, C. R. WATSON, Tetrahedron 29, 3807 (1973)

/50/ W. BENZ: Massenspektrometrie organischer Verbindungen, Akademische Verlagsanstalt, Frankfurt am Main (1974)

/51/ F. W. McLAFFERTY, R. KORNFELD, W. F. HADDON, K. LEVSEN, I. SAKAI, P. F. BENTE III, S.-C. TSAI, H. D. R. SCHUDDE-MAGE, J. Am. Chem. Soc. 95, 3886 (1973)

/52/ J. G. LIEHR, A. G. BEYON, W. J. RICHTER, Org. Mass Spectrom. 16, 140 (1981)

/53/ Ch. HASS, Dissertation FU BERLIN, 1981

/54/ V. BOEKEHEIDE, C. E. LARRABEE, J. Am. Chem. Soc. 72, 1240 (1950)

/55/ H. PRINZBACH, V. FREUDENBERGER, U. SCHEIDEGGER, Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967)

/56/ Electron Spin Resonance I, 217, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, LONDON (1973)

/57/ H.-J. FEY, H. KURRECK, W. LUBITZ, Tetrahedron 35, 905 (1979)

/58/ M. CALVIN, Ch. HEIDELBERGER, J. C. REID, B. M. TOLBERT, P. E. YANK WICH, Isotopic Carbon, John Wiley&Sons, NEW YORK

Lebenslauf

20.3.1951	geboren in Berlin als Sohn des Rudolf Schlömp und Ursel Schlömp, geb. Henkel
1957 - 1963	Eduard-Mörike-Grundschule in Berlin
1963 - 1966	5. Oberschule Technischen Zweiges (Röntgenschule) mit mathematischer Kursrichtung
1966 - 1971	Ernst-Abbe-Gymnasium
1971	Abitur
1971	Immatrikulation an der Freien Universität Berlin, Hauptfach Chemie
1973	Diplomvorprüfung
1977	Diplomhauptprüfung Diplomarbeit über die "Darstellung und EPR-spektroskopische Charakterisierung alkylsubstituierter Phenalenylradikale" unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Kurreck
1977	Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Kurreck
1977	Beginn des Studiums der Pharmazie an der Freien Universität Berlin
1981	1. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung
1982	2. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung

Bisherige Tätigkeit

1977 - 1982	Teilzeitassistent im Chemiepraktikum für Mediziner
1983	Pharmazie-Praktikant in einer öffentlichen Apotheke in Berlin

Herrn Prof. Dr. H. Kurreck danke ich für die Überlassung des Themas, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, für wertvolle Diskussionen sowie für die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. B. Kirste für die Aufnahme der meisten EPR- und ENDOR-Spektren, für die Untersuchungen in flüssigen Kristallen sowie für seine zahlreichen Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. W. Kieslich bin ich für die Überlassung eines Simulationsprogrammes für die EPR-Spektren zu Dank verpflichtet; für die Durchführung der INDO-Rechnungen danke ich Herrn Prof. Dr. W. Broser.

Schließlich danke ich allen nicht namentlich genannten Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe für die Aufrechterhaltung eines besonders angenehmen Arbeitsklimas, das sich für das wissenschaftliche Arbeiten als besonders günstig erwiesen hat.